



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UFRJ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA ANALÍTICA

MODIFICAÇÃO NO MÉTODO DO THORIN PARA DETERMINAÇÃO
QUANTITATIVA RÁPIDA DE TÓRIO EM MINÉRIOS BRASILEIROS

ISABEL CRISTINA TAAM SANTOS DE OLIVEIRA

IQ/UFRJ

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ANO 2007

**MODIFICAÇÃO NO MÉTODO DO THORIN PARA DETERMINAÇÃO
QUANTITATIVA RÁPIDA DE TÓRIO EM MINÉRIOS BRASILEIROS.**

Isabel Cristina Taam Santos de Oliveira

Dissertação submetida ao corpo docente do Departamento de Química Analítica
do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte
dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Prof. Dr Delmo Santiago Vaitsman
Orientador

IQ/UFRJ

RIO DE JANEIRO,RJ - BRASIL

ANO 2007

MODIFICAÇÃO NO MÉTODO DO THORIN PARA DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA RÁPIDA DE TÓRIO EM MINÉRIOS BRASILEIROS.

Isabel Cristina Taam Santos de Oliveira

Dissertação submetida ao corpo docente do Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovada por:

Prof. Delmo Santiago Vaitsman, DSc., DQA/IQ/UFRJ (Presidente/Orientador)

Elizabeth de Magalhães Massena Ferreira, DSc., IEN/CNEN

Prof. Ricardo Erthal Santelli, DSc., IQ/UFF

Prof. Júlio Carlos Afonso, DSc., DQA/IQ/UFRJ

FICHA CATALOGRÁFICA

OLIVEIRA, ISABEL CRISTINA TAAM SANTOS DE.

Modificação no método do thorin para determinação quantitativa rápida de tório em minérios brasileiros.

Xx, 99 p

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, IQ, 2007.

Orientador: Delmo Santiago Vaitsman

1. Determinação quantitativa de tório; 2. Minérios brasileiros; 3. Thorin;
4. Espectrofotometria visível

Teses I. Vaitsman, Delmo Santiago. II. UFRJ/IQ/DQA. III. Título.

A Deus que cuida de mim
o tempo todo e segura minha mão quando tudo parece difícil.

Ao Marcelo José, meu grande amor
cuja luz fez florescer minha vida,
transmitindo confiança em novos e melhores dias.

Aos meus queridos filhos, Pedro e Francisco,
que enfeitam cada amanhecer, me dando ânimo para novas conquistas.

Aos meus queridos pais Urubatan e Suely por todas as broncas, castigos e
também por toda ternura, carinhos, mimos,
bifes acebolados, sorvetes na pracinha, brincadeiras, viagens de férias,
dias de tempestade e dias de bonança,
sem os quais eu não teria chegado aqui.

As queridas irmãs, Izaura e Ilka, por toda a história de vida que temos
juntas e pela certeza de que sempre posso contar com elas.

AGRADECIMENTOS

Ao grande mestre Delmo Santiago Vaitsman, pela preciosa orientação, colaboração, dedicação e respeito ao meu trabalho.

Ao ilustre amigo, professor Paulo Bechara Dutra, cujo exemplo de caráter, profissionalismo, capacidade intelectual e moral há muito me inspiram, ensinando grandes lições.

Ao Dr. Júlio César Suíta, Superintendente do Instituto de Engenharia Nuclear, pelo seu apoio incondicional a pesquisa, incentivando o surgimento de novos pesquisadores na área nuclear.

Ao Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, por toda formação e apoio dedicados aos meus estudos.

Aos colegas José Waldemar e Glória Regina por todo o incentivo e apoio prestados, permitindo assim a realização deste trabalho.

A Dr^a Ivone Geraldine de Almeida (*In Memoriam*) por acreditar no meu futuro.

Aos amigos e também companheiros de trabalho Rubens de Souza, Cláudio Vianna, Luiz Mantovano e Valdir Gante, do setor de análises por fluorescência de raios X do IEN, pela enorme colaboração nas análises realizadas, dedicando-me orientação esclarecedora, muito além de um serviço prestado.

A companheira de laboratório Railda de Jesus Moura, com quem iniciei boa parte deste trabalho, grande parceira que me dedicou muita atenção.

Aos amigos: Lylio Duarte, Paulo Resende, Augusto Baptista e Carlos Alberto Murad, profissionais exemplares os quais admiro e muito me ensinaram.

As amigas fiéis: Daniela Faria, Karina Lopes, Mariana Nascimento, Mônica Vieira, Kayse Leitão e Valéria Ribeiro por todo o carinho e pelos momentos de descontração que ajudaram a levar os trabalhos com leveza a cada dia na busca do ideal alcançado.

A amiga de coração Lúcia Cassemiro pela dedicação em cuidar de tudo enquanto me dediquei a este trabalho.

A todos os amigos que torceram e acreditaram em mim, muito obrigada.

*“A vida é como jogar uma bola na parede:
Se for jogada uma bola azul, ela voltará azul;
Se for jogada uma bola verde, ela voltará verde;
Se a bola for jogada fraca, ela voltará fraca;
Se a bola for jogada com força, ela voltará com força;
Por isso, nunca “jogue uma bola na vida
de forma que você não esteja pronto a recebê-la.
A vida não empresta; não se apieda.
Tudo quanto ela faz é retribuir e transferir
aquilo que nós lhe oferecemos.”*

Albert Einstein

*“Feliz é o homem, cuja obstinação conjuga o verbo ser,
buscando assemelhar -se ao criador;
Pobre é o homem, cuja obstinação conjuga o verbo ter,
na busca incessante de tornar-se mais poderoso que os demais;
Infeliz é o homem, cuja obstinação conjuga o verbo parecer,
na pretensão hipócrita de enganar a todos,
mergulhando em profunda e irreversível loucura.”*

Isabel Taam

RESUMO

Os minérios controlados pela Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN possuem em sua composição, além do urânio e do tório, outros elementos como terras raras, zircônio, bismuto, tântalo, nióbio e ferro. Muitos desses elementos representam um grande obstáculo à determinação analítica quantitativa do tório, especialmente quando não se pode recorrer a técnicas mais sofisticadas e não destrutivas, como a Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva - EDXRF.

Neste trabalho, através de alterações planejadas, estudadas e executadas tendo como base o método analítico do thorin, já consagrado para determinação quantitativa do tório, atingiu-se o objetivo de reduzir para cerca de 3 horas o tempo total de análise. O novo procedimento desenvolvido tem também a vantagem de ser versátil, pois, como ficou evidenciado, foi aplicado em minérios brasileiros sob a fiscalização da CNEN tais como: ilmenita, anatásio, tantalita columbita, caldasito zirconita, torianita, monazita, pirocloro com excelentes resultados, apesar de todos eles possuírem composições químicas bem diferentes.

As principais características introduzidas no método foram a abertura do minério e a precipitação do tório.

A abertura dos minérios por fusão com misturas de bifluoretos de amônia e potássio promove ao mesmo tempo a precipitação quantitativa do tório como fluoreto insolúvel, permitindo dessa forma a sua separação do urânio, assim, a

longa etapa de precipitação com oxalato, usada em métodos mais antigos, torna-se desnecessária. Os resultados dessa separação são confirmados por análises qualitativa e quantitativa por FRX. Em continuidade, o tório é totalmente separado das terras raras por extração com óxido de mesitilo e determinado, em seguida por espectrofotometria em 545 nm com thorin em meio de HCl 0,24 mol L⁻¹.

A metodologia desenvolvida e apresentada nesta dissertação foi comparada ao método clássico utilizando-se o teste estatístico do t emparelhado na determinação de Th em material de referência certificado (monazita), não tendo sido encontrada diferença entre as duas metodologias.

A nova metodologia foi também aplicada a vários minérios com valores de concentração de Th certificados, apresentando concordância compatível entre os resultados para um nível de confiança de 95%.

ABSTRACT

The minerals controlled by CNEN have in its composition, moreover than uranium and thorium, other elements, as rare earths, bismuth, tantalum, niobium and iron. Most of these elements are a great obstacle to the analytical quantitative determination of Thorium, when modern and non-destructive techniques as Energy Dispersive X Ray Fluorescence – EDXRF, cannot be used.

The present work is successful in satisfying all the CNEN parameters, and executing the job in a secure and optimized way. Through the planned and studied modifications, executed in well-know and consecrated analytical methods we hit the objective to reduce the total time of the analysis process to 3 hours. The new procedure is also versatile: it can be used in all the brazilian minerals which is responsibility to CNEN such as: ilmenite, anatase, columbite, tantalite, caldasite, zirconite, thorianite, monazite and pirochlorine with the same accurate and fast results although they have diverse chemical compositions.

The foremost, modifications included in the process was the fusion with ammonium and potassium bifluorides, promoting the quantitative precipitation of thorium and allowing it's separation from uranium. So, the slowly step of precipitation with oxalate used in former processes can be eliminated. The results of the separation can be confirmed by FRX analysis. After, the thorium is separated from the rare-earth using mesytilium oxide. The thorium quantifying can

be done just after, by spectrophotometry in 545 nm using thorin in a 0,24 mol L⁻¹ HCl medium.

The methodology developed and presented in this writing was compared with the classic method using the statistical test of the t pair used in the determination of Th in certified material of reference (monazite), not having been found difference between the two methodologies. The new methodology also was applied to some ores with values of concentration of Th certified presenting compatible agreement enters the results for a reliable level of 95%.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 A importância da energia nuclear	1
1.2 O Início da Era Nuclear no Brasil	3
1.3 A Legislação Brasileira e os minérios radioativos.....	11
1.4 As atribuições da CNEN e a tarefa de fiscalização.....	11
1.5 Os minérios brasileiros pertencentes ao monopólio da União.....	12
1.6 Minérios de nióbio e tântalo.....	12
1.7 Composição e origem dos minérios fiscalizados.....	15

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Tório.....	17
2.2 A quantificação do tório nos minérios brasileiros.....	19
2.3 Reações do íon tório.....	21
2.4 Separação do tório por precipitação.....	21
2.4.1 Reação tório-oxalato.....	21
2.4.2 Reação tório-iodato.....	23
2.5 Separação do tório por extração.....	24
2.5.1 Extração com éter etílico.....	24
2.5.2 Extração com tributilfosfato (TBP).....	24
2.5.3 Extração com óxido de mesitilo.....	25
2.6 Agente cromogênico.....	25

2.7 Método tradicional do thorin - procedimento usual para monazitas.....	29
2.8 Objetivos.....	31

CAPÍTULO 3

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Técnicas instrumentais.....	32
3.1.1 Natureza dos raios X.....	32
3.1.2 Fluorescência de raios X (FRX).....	33
3.1.3 Absorção de raios X pela matéria.....	40
3.1.4 Efeito fotoelétrico.....	40
3.1.5 Bordas de absorção.....	41
3.1.6 Efeitos de matriz.....	41
3.1.7 Análise de resultados.....	44
3.2 Extração por solventes.....	46
3.2.1 Extratantes neutros ou de solvatação.....	47
3.2.2 Agente “salting out”.....	48

CAPÍTULO 4

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais.....	49
4.2 Influência de outros elementos na análise de tório por FRX.....	51
4.2.1 Bismuto.....	52
4.2.2 Nióbio em bismuto – tantalitas.....	56
4.2.3 Urânio.....	58
4.3 Metodologia proposta.....	62

4.3.1	Abertura dos minérios.....	62
4.3.2	Primeira etapa de separação - centrifugação.....	65
4.3.3	Segunda separação - extração por solvente.....	66
4.3.4	Quantificação.....	68
4.4	Curva Analítica.....	69
4.5	Resumo do novo método.....	72
CAPÍTULO 5		
TRATAMENTO ESTATÍSTICO		
5.1	Parâmetros da curva analítica tório-thorin.....	74
5.2	Desempenho do novo procedimento analítico.....	76
5.2.1	Comparação entre os métodos do thorin.....	77
5.2.2	Estudo do método proposto em materiais referenciados e/ou primários.....	79
CAPÍTULO 6		
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....		86
CAPÍTULO 7		
CONCLUSÕES		
7.1	Considerações finais.....	90
7.2	Referências bibliográficas.....	92
Apêndice		98

ÍNDICE DE FIGURAS

	página
Figura 1.0 Esquemática do funcionamento da Usina Nuclear Angra I	10
Figura 2.0 Monazita	18
Figura 2.2 Fluxograma do método francês para a determinação de tório em monazitas.	30
Figura 3.0 Representação esquemática da fluorescência de raios X por dispersão por comprimento de onda	34
Figura 3.1 Espectro de emissão de raios X de uma liga de cobre e prata, revestida com níquel e cromo, obtido por dispersão de comprimento de onda [EWING, G. W.; 1972]	36
Figura 3.2 Representação esquemática da lei de Bragg, mostrando a dispersão do raio X $K\alpha$ do ferro, utilizando-se um cristal de fluoreto de lítio (LiF 200), com distância interplanar de 0,201 nm.	36
Figura 3.3 WDXRF Convencional [R. O, Muller; 1972]	37
Figura 3.4 Esquema simplificado de um espectrômetro de raios X por dispersão de energia e excitação por fonte radioativa.	39
Figura 4.0 Suporte para amostras do equipamento de FRX contendo as “panquecas” cobertas com mylar®	53

Figura 4.1 Equipamento de FRX marca Rigaku Co. Ltd., modelo semi-automático com gerador Geiger Flex, tubo de raios X com anodo de prata, submetido a 40KV de tensão e ativado com TI.	página 53
Figura 4.2 Curva analítica obtida com equipamento de raios X pela técnica WDFRX	54
Figura 4.3 Espectro da amostra sintética de tório por FRX	55
Figura 4.4 Espectro da amostra sintética de bismuto por FRX	56
Figura 4.5 Espectro da amostra sintética de nióbio por FRX	58
Figura 4.6 Espectro da amostra 1 (Th = 0,4 g L ⁻¹ e U = 0,0 g L ⁻¹)	60
Figura 4.7 Espectro da amostra 2 (Th = 0,4 g L ⁻¹ e U = 0,2 g L ⁻¹)	60
Figura 4.8 Espectro da amostra 3 (Th = 0,4 g L ⁻¹ e U = 0,4 g L ⁻¹)	61
Figura 4.9 Espectro da amostra 4 (Th = 0,4 g L ⁻¹ e U = 1,6 g L ⁻¹)	61
Figura 4.10 Fotografia do cadinho de platina ao rubro contendo o minério e a mistura de fundentes	65
Figura 4.11 Tubo de centrífuga contendo os fluoretos insolúveis de Th e terras raras após o processo de centrifugação.	66

Figura 4.12 Fotografia do homogeinizador da marca Elka modelo SM usado no processo de extração do nitrato de tório pelo óxido de mesitilo	página 68
Figura 4.13 Formação do complexo tório-thorin e procedimento para leitura da absorbância das soluções contendo o complexo em diferentes concentrações.	70
Figura 4.14 Curva analítica para o tório, como Th^{+4} em 545 nm, por espectrofotometria.	71
Figura 4.15 Estudo da estabilidade da curva analítica do complexo tório-thorin por espectrofotometria em 545nm.	71
Figura 6.0 Fluxograma do novo procedimento analítico proposto	89

ÍNDICE DE TABELAS

	página
Tabela 1.0 Distribuição Mundial da Geração de Eletricidade por fonte de Energia	3
Tabela 1.1 Minerais usualmente analisados e sua composição básica.	16
Tabela 2.0 Constantes de ionização $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ Ácido Oxálico [LURIE, JU; 1978]	22
Tabela 2.1 Coeficiente de absorvidade molar $\text{e} \cdot 10^{-3}$	26
Tabela 2.2 Interferência do urânio na determinação do tório por espectrofotometria com arsenazo-III após extração por solvente usando TOPO	26
Tabela 2.3 Influência de anions na determinação espectrofotométrica do tório com arsenazo-III em meio de ácido perclórico 2 mol L^{-1}	27
Tabela 2.2 Razão limite de concentração de Th/interferentes na espectrofotometria c/ thorin	28
Tabela 4.0 Relação entre as soluções de urânio e tório, para serem submetidas FRX.	59
Tabela 4.1 Relação das massas de bifluoreto usada para fusão de 0,5g dos minérios estudados	64
Tabela 5.0 Resultados fornecidos pelo programa computacional “Excel” para os dados da curva analítica tório-thorin em 545 nm.	76

	página
Tabela 5.1 Resultado obtido no “Excel” com o teste t emparelhado para os resultados obtidos pelos dois métodos em estudo comparativo da amostra OKA-2.	78
Tabela 5.2 Teste estatístico comparando o valor do padrão OKA – 2 da Canmet ($2,893 \pm 0,058$ em % Th) com os valores obtidos pelo método proposto ($2,845 \pm 0,103$).	80
Tabela 5.3 Teste estatístico comparando o valor fixo do padrão BCS-CRM 388 do “Bureau of Analysed Samples LTD”, zircão, ($0,018 \pm 0,0005$ em % Th) com os valores obtidos pelo método proposto ($0,017 \pm 0,002$).	81
Tabela 5.4 Teste estatístico comparando o valor fixo do padrão secundário, interno, do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN), columbita, ($0,233 \pm 0,067$ em % Th) com os valores obtidos pelo método proposto ($0,243 \pm 0,015$).	82
Tabela 5.5 Teste estatístico comparando o valor fixo do padrão secundário, interno, do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN), tantalita, ($0,109 \pm 0,032$ em % Th) com os valores obtidos pelo método proposto ($0,100 \pm 0,016$).	83
Tabela 5.6 Teste estatístico comparando o valor fixo do padrão secundário, interno, do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN), pirocloro, ($0,835 \pm 0,092$ em % Th) com os valores obtidos pelo método proposto ($0,815 \pm 0,070$).	84
Tabela 5.7 Tabela de resultados da amostra OKA-2 oriundos de massas diferentes e obtidos pelos dois métodos	85
Tabela 5.8 Tabela de resultados de todos os padrões analisados	85

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 – A importância da energia nuclear

A demanda pela energia cresce a cada dia em todo o mundo. Os combustíveis fósseis são os principais emissores dos gases causadores do efeito estufa, criando muita preocupação por parte dos cientistas com relação ao nosso futuro. Outras fontes de energia, como solar ou eólica, são de exploração cara e capacidade limitada, ainda sem utilização em escala industrial. Os recursos hidráulicos também apresentam limitações, além de provocar grandes impactos no meio ambiente.

A energia nuclear usada para produção de energia elétrica é uma das alternativas mais limpas, não emitindo nenhum gás causador de efeito estufa ou chuva ácida, nem metais carcinogênicos, como as alternativas que utilizam combustível fóssil. Outras aplicações igualmente importantes da energia nuclear estão nas áreas médica, industrial, pesquisa, etc.

Existe um amplo entendimento e acordo de que as reservas exploráveis de óleo e gás se extinguirão em 50 anos, enquanto as de carvão podem durar mais de 200 anos. [INAC;2005] Considerando que o planejamento energético das nações precisa ser considerado em longo prazo, não nos podemos permitir ignorar a questão da exaustão das reservas energéticas fósseis, pois temos que prever como satisfaremos nossas necessidades de energia no futuro. Um uso maior das fontes inesgotáveis de energia como: eólica, energia solar e biomassa é, invariavelmente, requisitado pelos ambientalistas. Uma

considerável quantidade de pesquisa e desenvolvimento tem sido despendida nestas fontes de energia e espera-se que elas um dia proverão quantidades substanciais de energia no futuro. Entretanto, atualmente a sua contribuição é de apenas cerca de 0,1% da energia mundial. Infelizmente, essas fontes possuem várias desvantagens. Os raios solares e os ventos são intermitentes, não estão sempre disponíveis e a não ser que se descubram meios eficazes de armazenamento da energia, essas fontes não poderão fornecer a energia que precisamos, de forma contínua.

Outra desvantagem inerente às fontes inesgotáveis é sua apresentação de maneira dispersa. Se precisarmos de uma quantidade significativa de energia (eletricidade) de origem solar, eólica ou de biomassa, teremos que dispor de grandes áreas. Calcula-se que para produzir-se a capacidade geradora elétrica, hoje comum, de uma planta de 1000 MW, precisa-se de: área de 50 a 60 km² de células solares ou hélices de vento; ou área de 3.000 a 5.000 km² de cultivo de biomassa. [NUCLEN-1995] Será difícil tornar essas fontes de energia economicamente competitivas para grandes blocos de demanda. Embora essas fontes devam ser, continuamente, pesquisadas não devemos ter ilusões que, a curto ou médio prazo, elas nos ofereçam as enormes quantidades de energia que serão requeridas. A humanidade caminhou do uso da lenha ao carvão, óleo, gás e urânio porque a elevada concentração de energia oferece economia e conveniência.

Do ponto de vista econômico, a energia nuclear costumava ter uma excelente vantagem sobre os combustíveis fósseis. Esta vantagem, praticamente, desapareceu em razão dos crescentes custos resultantes das numerosas exigências com os aspectos de segurança. Entretanto, enquanto a

eletricidade baseada nos fósseis tem sido forçada a arrastar os custos das medidas antipoluidoras, a energia nuclear pode ainda vislumbrar melhoramentos construtivos que tornarão as plantas do futuro mais baratas.

Um fator importante é muitas vezes desconsiderado, uma grande parte do custo da energia nuclear acontece no início, na construção da planta, pois o urânio combustível é relativamente barato. Para as usinas à óleo, e principalmente carvão, a situação é oposta: o custo da construção não é tão grande, mas o custo do combustível durante a vida da unidade é considerável. [MARIO PORTO – 2004].

Tabela 1.0

Distribuição Mundial da Geração de Eletricidade por fonte de Energia.	
Carvão	39%
Hidrelétrica	19%
Nuclear	16%
Gás Natural	15%
ÓLEO	11%

Fonte: OECD/AIEA (2001)

1.2 - O Início da Era Nuclear no Brasil

A história da energia nuclear no Brasil inicia-se no período pós-guerra com a luta do Almirante Álvaro Alberto da Motta Silva contra as pressões

americanas para alcançar o controle de propriedade das reservas mundiais de tório e urânio. Álvaro Alberto, representante brasileiro na Comissão de Energia Atômica da Organização das Nações Unidas - ONU, foi o único a se opor às injustiças propostas no Plano americano chamado de Baruch.

Em 1951 Getúlio Vargas então presidente do Brasil criou o CNPq (Conselho Nacional de Pesquisas) nomeando, Álvaro Alberto para presidi-lo. Em 1951, Álvaro Alberto propôs uma legislação que protegesse as reservas nacionais de tório e urânio contra a espoliação estrangeira. Neste contexto o Almirante defendeu a tese das compensações específicas, o que valia dizer que nenhuma transação comercial com minerais estratégicos deveria se realizar contra pagamento em dólares, mas sim na base de troca de tecnologia. As resistências do Almirante Alberto foram insuficientes para impedir a tomada abrupta das jazidas brasileiras pelos norte-americanos, que em 1952, importavam de uma só vez toda a cota de tório que lhes fora garantida para 2 anos de acordo. A inflexibilidade dos norte-americanos inviabilizava qualquer cooperação com o Brasil. Em virtude, disso o Almirante Álvaro Alberto pediu autorização ao governo brasileiro para encetar negociações com outros países. Em missão do CNPq ele viajou para a Europa onde faria contato na França e na Alemanha ocupada pelos aliados.

Na França, negociou a aquisição de uma usina de "yellow cake" e, na Alemanha propôs que os cientistas alemães em atividade de caráter extra-oficial, fornecessem ao Brasil a tecnologia de enriquecimento de urânio rejeitada pelos americanos. Neste ponto a missão do Almirante Álvaro Alberto tomava aspectos de missão secreta, na medida em que suas ações passavam a ignorar outras instâncias decisórias, como o Conselho de Segurança

Nacional, o Departamento Nacional de Produção Mineral e o Estado Maior das Forças Armadas, pois, para completar sua tarefa, isto é, transferir os protótipos das centrífugas do gás de urânio (UF_6) para o Brasil, ele dependia de uma diplomacia secreta à margem do Ministério das Relações Exteriores do Brasil. A embaixada brasileira em Bonn recomendou que se aguardasse o estabelecimento da plena soberania da Alemanha Ocidental, quando então seria possível a importação das centrífugas. Formalmente o CNPq aceitou a recomendação, mas Álvaro Alberto solicitou a Getúlio Vargas uma autorização especial no sentido de que o Ministério das Relações Exteriores apoiasse o embarque secreto das máquinas.

As centrífugas foram aprendidas em Göttingen e Hamburgo pelo Military Security Board, menos de 24 horas após esta consulta. O plano do golpe feito contra a encomenda fora forjado pela Comissão de Energia Atômica dos EUA – USAEC. Álvaro Alberto, ao contatar o presidente desta Comissão, Lewis Strauss, não recebeu deste, nenhuma esperança de que as máquinas aprendidas pelos aliados fossem liberadas. Por outro lado Strauss, habilmente, contra-atacaria em uma oferta de "ajuda" dos E.U.A. nos moldes permitidos pela política nuclear americana. Álvaro Alberto, mais uma vez, repetiria os desejos de seu governo: usinas de enriquecimento, uma fábrica de produção de hexafluoreto de urânio, além de reatores de pesquisa.

A rejeição da USAEC fez o Almirante voltar de mãos vazias e em março de 1955 o Almirante Álvaro Alberto foi exonerado.

Em agosto de 1955, é firmado com os EUA o Programa de Cooperação para o Reconhecimento dos Recursos de Urânio no Brasil. Em meados de 1956 foi instalada uma Comissão Parlamentar de Inquérito - CPI para investigar o

problema da energia atômica no país, mais especificamente, com relação a demissão do Almirante ter sido motivada por pressões políticas explicitadas em quatro documentos secretos, oriundos da diplomacia americana e a conseqüente aceitação das condições de negociação dos EUA com a mudança da política brasileira na exportação de minerais estratégicos. A CPI recomendou a revisão de acordos internacionais prejudiciais ao país.

O governo decidiu nomear uma comissão interministerial, cujas diretrizes, aprovadas pelo Conselho de Segurança Nacional, estabeleciam que “o ponto fundamental da política nuclear deverá ser produzir, no país, combustíveis nucleares sob total controle e propriedade do governo”.

Uma resolução do Conselho de Segurança Nacional, de 30 de agosto de 1956, recomendou a criação de uma Comissão Nacional de Energia Nuclear diretamente subordinada à Presidência da República, instituída no dia 10 de outubro do mesmo ano. Também estava explícita nessa resolução a manutenção do princípio das compensações específicas em caso de exportação de materiais físséis.

O Brasil já contava então com alguns físicos nucleares de renome mundial tais como: César Lattes (*1924;† 2005), Mário Shenberg (*1914;† 1990), José Leite Lopes (*1918;† 2006) e Marcel Damy, este o segundo presidente da Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN. Dispunha, também, de dois institutos de pesquisa: o Instituto de Pesquisas Radioativas de Belo Horizonte – IPR, criado em 1953, e o Instituto de Energia Atômica – IEA, de São Paulo, criado em 31 de agosto de 1956 por inspiração do CNPq. Um terceiro instituto seria criado em 1963 no campus da Universidade Federal do Rio de Janeiro, localizado na Ilha do Fundão: o

Instituto de Engenharia Nuclear - IEN. Em torno desses institutos avançavam os trabalhos de pesquisa no País, buscando identificar soluções nacionais para a tecnologia nuclear diante do bloqueio existente para sua obtenção externa. Em 1956, o IEA instalou um reator de pesquisa do tipo piscina, de 5 megawatts, de origem americana. O IPR instalou em 1958 seu reator, de 100 quilowatts, também de origem americana. O terceiro reator de pesquisa brasileira viria a entrar em funcionamento só em 1965: o Argonauta do IEN, de 10 quilowatts, construído com técnica e material inteiramente brasileiros. O IPR viria a instalar mais um reator, também inteiramente nacional, funcionando com tório-urânio e água pesada: o Capitu.

A CNEN aceitou cooperação nessas pesquisas, estabelecendo primeiro um convênio com o governo dos Estados Unidos, executado de 1956 a 1960. Entre 1961 e 1966, os trabalhos de pesquisa mineral da CNEN passaram a ser feitos com a cooperação do governo francês, que enviou ao Brasil técnicos responsáveis inclusive pela organização do Departamento de Exploração Mineral da entidade brasileira. Sem dúvida, esse trabalho mostrou-se proveitoso, seja pela formação dos primeiros técnicos brasileiros em pesquisa de urânio e outros minérios radioativos, seja pela identificação das primeiras reservas brasileiras desses minerais.

O maior evento desse período foi, sem dúvida, a decretação do monopólio estatal sobre minérios e materiais nucleares, por meio da Lei nº 4.118, de 27 de agosto de 1962. Pela lei, ficou definido que só o Governo brasileiro, através da CNEN, poderia pesquisar, lavrar e processar minerais radioativos no Brasil. Até então, vários organismos e empresas privadas intervinham na questão, dificultando soluções harmônicas, especialmente em

relação aos minerais radioativos sobre os quais era grande o interesse das potências nucleares, consumidoras de urânio e tório.

Entretanto, se ficava clara a política que o país seguiria em relação aos seus minerais radioativos, ainda muito se discutia sobre a linha de reatores que fosse mais adequada às condições existentes.

Cada um dos três mais importantes institutos de pesquisa executava trabalhos sobre linhas diferentes, sempre no sentido de tornar o Brasil capaz de fabricar um reator de potência. O IEA estudava reatores a gás, o IEN investigava reatores rápidos e o IPR pesquisava os reatores a tório, dando origem ao famoso Grupo do Tório. Com a Reforma Administrativa (Decreto Lei nº 200) que colocou a CNEN, em 1967, na área do Ministério das Minas e Energia e, principalmente, com as Diretrizes da Política Nuclear, baixadas em dezembro desse mesmo ano, começou um novo período da história nuclear brasileira.

O Brasil voltou a envolver-se em problemas diplomáticos com os Estados Unidos, aliado da Rússia na questão, que pretenderam do governo brasileiro adesão ao Tratado de Não-Proliferação de Armas Nucleares, aprovado pela ONU em 12 de junho de 1968. O Brasil, assim como: França, Argentina, Índia, Israel e outros países, recusou-se a aderir ao acordo porque este só prescrevia as armas nucleares nas nações conceituadas como “não-nucleares”, embora não impusesse qualquer limitação à produção de armas atômicas pelas potências que até então já haviam explodido artefatos: Estados Unidos, Rússia, Grã-Bretanha, França e China. Embora a política nuclear brasileira sempre tenha tido objetivos pacíficos, o Brasil considerou que “o Tratado não estabelecia um balanço aceitável entre os direitos e obrigações das nações

nucleares e não-nucleares”. Mais felizes foram os esforços brasileiros para transformar o conjunto de países da América Latina em zona não-nuclear. Um tratado nesse sentido foi proposto em 1962 pelo Brasil às demais nações do Continente e afinal assinado em 1967. É o Tratado de Tlatelolco, através do qual ficavam proibidas as explosões de armas nucleares no Continente, exceto quando para fins pacíficos e sob supervisão internacional. Também era permitida a adesão internacional ao Tratado, implicando às nações aderentes o compromisso de respeitarem a “desnuclearização” do Continente: Estados Unidos, Grã-Bretanha, França e Holanda aderiram.

Internamente, os trabalhos da CNEN avançavam em dois grupos: na pesquisa mineral e nos estudos técnico-industriais. A criação da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais – CPRM, em 1969, dotou o setor mineral do governo de um instrumento ágil para a execução de trabalhos geológicos.

Foi também criada uma companhia para dinamizar as atividades do setor nuclear do País a Companhia Brasileira de Tecnologia Nuclear – CBTN, diretamente subordinada a CNEN. Seu objetivo era dotar a CNEN de uma organização de natureza empresarial capaz de elaborar projetos e executar pesquisas tecnológicas no setor nuclear, além de promover a participação crescente da indústria brasileira na produção de componentes para centrais nucleares. Criada em 1º de dezembro de 1971, a CBTN, em julho de 1972, incorporou o IPR e o IEN. A seguir fez pesquisas objetivas sobre as perspectivas mundiais da energia nuclear com fins pacíficos e acabou contratando a firma norte-americana Beechtel Overseas para levantar, com expressiva participação de engenheiros da CBTN, o potencial da indústria brasileira para atuar no setor nuclear . O trabalho concluído em fins de 1973,

demonstrou que a indústria nacional tinha excelentes condições de atender às necessidades brasileiras no caso da instalação em série de reatores nucleares.

Naquela época, muitos dos componentes podiam ser imediatamente fornecidos, mas outros, mais complexos, exigiriam prazos maiores para adaptação física e tecnológica e garantia de qualidade do parque industrial às encomendas. A CBTN já adotava então o princípio de que um programa nuclear brasileiro deveria ter condições de viabilizar economicamente uma indústria nuclear nacional. [SIMON, D. N.; GOLDEMBERG - 1981].

Com o objetivo de aumentar a demanda de energia elétrica no país, no ano de 1974, foi dado o início das obras da primeira central nuclear brasileira, situada na Praia de Itaorna, município de Angra dos Reis, no Estado do Rio de Janeiro. As usinas Angra I e Angra II são do tipo PWR (a água pressurizada); na figura 1 mostra-se uma representação esquemática da Usina Angra I.

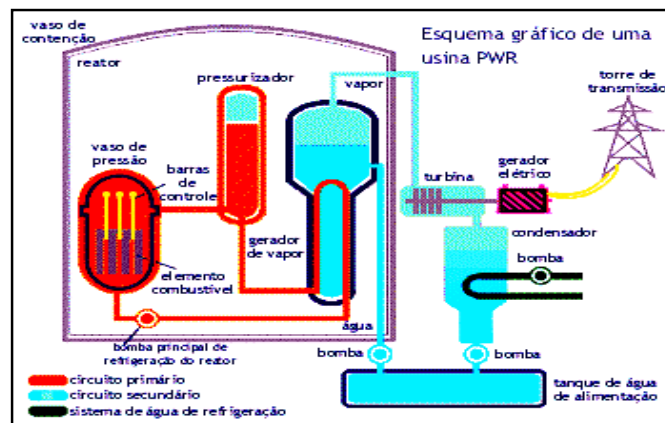


Figura 1.0 – Esquematização do funcionamento da Usina Nuclear Angra I
(FONTE INB/2004)

Em 10 de dezembro de 1974, a CBTN foi transformada em Empresa Nuclear Brasileira – NUCLEBRÁS.

1.3 - A Legislação Brasileira e os minérios radioativos

Em 27 de agosto de 1962, entrou em vigor a Lei nº 4.118 determinando que a exploração dos minérios radioativos brasileiros fosse considerada como monopólio da União. A mesma Lei, cria a Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN como Autarquia Federal responsável pela fiscalização, lavra, controle, pesquisa e beneficiamento desses minérios.

Em 1967 a Resolução nº 06/67 da CNEN modificou resoluções anteriores, obrigando a retirada de rejeitos radioativos (urânio e tório) contidos nos minerais, nos concentrados, ou em outro produto industrial, conseqüentemente, liberando do monopólio estatal as atividades de pesquisa e lavra das areias monazíticas.

O licenciamento de minas e usinas de beneficiamento que manuseiem como produto, subproduto ou rejeito, minerais de ou com urânio, tório ou outros utilizados na área nuclear, seguem a norma CNEN – NE – 1.13 de 1989, [MARIO PORTO – 2004]. A exploração indevida de minérios exportados do Brasil para outros países com finalidades nucleares levou o Governo Brasileiro, em 1962, à criação de uma lei específica que regulamentasse o controle da exportação desses minérios.

1.4 - As atribuições da CNEN

Atualmente o licenciamento de minas e usinas de beneficiamento que manuseiem como produto, subproduto ou rejeito, minerais de urânio, tório ou outros elementos radioativos, segue a norma CNEN – NE – 1.13 de 1989.

A CNEN, além de desempenhar o papel de licenciadora, atua principalmente na fiscalização das instalações de minas e usinas de beneficiamento no cumprimento de normas e quanto ao impacto radiológico ambiental gerado por esta atividade, contando com uma equipe de técnicos, geólogos e pesquisadores altamente treinados capazes de realizar as análises químicas e físicas necessárias para a caracterização dos minérios explorados e a quantificação dos teores de urânio e tório nesses minérios. A fiscalização é de suma importância para o cumprimento da Lei nº 4.118/62

Nos institutos de pesquisa da CNEN são desenvolvidos diversos trabalhos que levam ao aperfeiçoamento e cumprimento desta tarefa.

1.5 - Os minérios brasileiros: monopólio da União

Os minério e concentrados radioativos que estão sob o controle e fiscalização da Comissão Nacional de Energia Nuclear são: Minérios de Zircônio - Zircônio sob várias especificações: caldasito, baddeleyta, areia de zircônio natural, areia de zircônio micronizado, farinha de zircônio; minérios de terras raras: monazita, bastnasita, xenotima, mischmetal e produtos industrializados à base de terras raras, óxidos e hidróxidos de terras raras, sais de terras raras, concentrados e minerais de terras raras; minérios contendo urânio e/ou tório associados e suas escórias; tantalita, columbita, pirocloro, microlita, escória tantalífera e estanífera, concentrado de nióbio e tântalo, xenotima, anatásio, torita, torianita, etc. [CNEN-2004].

1.6 – Minérios de nióbio e tântalo

O crescimento de importância dos elementos nióbio e tântalo na indústria

mundial fizeram com que a demanda por estes minérios crescesse vultosamente. Na década de 70 houve momentos em que a bolsa de minérios mundial registrava cotações para nióbio e tântalo maiores do que para o ouro. O maior exportador mundial era o Canadá. No Brasil, a garimpagem ilegal da cassiterita, impune, contribuiu para que os garimpeiros encontrassem as primeiras jazidas de tantalita e columbita, logo descoberta em quase todo o território nacional. Do norte de Minas Gerais até o Pará a ocorrência era praticamente superficial. Com a descoberta das jazidas de tantalita e columbita na década de 70 o Brasil passou a figurar como um dos maiores produtores de "coltan" do mundo . "Coltan" é o nome dado, em alguns países da África, aos concentrados de tantalita-columbita.

Tantalita é o mineral de tântalo que tem a maior importância no "coltan". Os preços variam muito, mas estão em torno de US \$50 por kg de Ta_2O_5 . Já a columbita tem importância e preços menores.

O tântalo é produzido, predominantemente na Austrália. Os países exportadores são: Canadá, China, Congo, Etiópia, Nigéria e outros países africanos. O Brasil é um importante produtor de tantalita, porém a última vez que o país exportou tantalita em quantidade razoável foi em 1999 quando a Paranapanema S.A. produziu 350 toneladas em sua mina de Pitinga (AM). Desde então, a nossa produção decresceu chegando a números insignificantes nos últimos anos, entretanto o coltan continua a ser produzido em escala cada vez maior em vários estados das regiões Norte e Nordeste. Este fato sugere que boa parte do minério possa estar sendo contrabandeado. Os preços do "coltan" fazem desse concentrado um produto nobre e de grande procura.

Em 1970, com a descoberta das jazidas de tantalita e columbita, surgiu a

necessidade de analisar a composição química desses minérios para que fosse avaliada a possibilidade de exportá-los legalmente. Surpreendentemente descobriu-se que os teores de tório e urânio eram relativamente elevados.

As análises eram realizadas pela técnica de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda - WDXRF em Belo Horizonte, onde hoje funciona o Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear - CDTN.

Entretanto, a técnica utilizada era semi-quantitativa, com as restrições da época: equipamentos de pouca sensibilidade. Estas determinações eram checadas no país destino, EUA. e freqüentemente entravam em desacordo com os resultados brasileiros, com reclamações por parte dos exportadores que teriam pago ao Governo Brasileiro mais do que realmente deveriam ter pago. A CNEN houve por bem, então deslocar esta tarefa para o Rio de Janeiro, no IEN, onde havia um equipamento que fazia difração e fluorescência de raios X.

Sendo este equipamento um Philips da década de 50, mais antigo do que o de Belo Horizonte, a CNEN determinou, igualmente, ao setor de química analítica do IEN que desenvolvesse um método analítico, por via úmida, para realizar as determinações de tório e urânio em todos os minérios exportados.

No Brasil, como já mencionado, a legislação sobre a exportação de concentrados de tantalita é rígida e proíbe a saída dos concentrados sem a prévia inspeção e aprovação da CNEN. A comercialização ilegal do “coltan” brasileiro é, entre outras coisas, um crime ambiental inafiançável, pois o concentrado tem doses elevadas de urânio e tório. Por estes motivos são raras as empresas no Brasil que tem condições de liberar uma carga de concentrado oficialmente.[GEÓLOGO BRASIL; 2003].

Uma análise qualitativa por WDXRF pode avaliar a composição de minérios, fornecendo dados importantes como quais elementos estão presentes e qual a composição percentual aproximada.

1.7 - Composição e origem dos minérios nucleares

A determinação quantitativa do tório em minérios brasileiros é um trabalho de suma importância para a CNEN a quem, como já foi citado, compete pela Lei nº 4118/62, o controle, a pesquisa, a lavra, o beneficiamento, a fiscalização e a exploração de minérios de interesse nuclear.

Para possibilitar uma visão mais ampla de todas as dificuldades existentes em determinar o tório quantitativamente nesses minérios precisamos considerar suas composições básicas e todos os elementos secundários associados a eles para que se defina qual o melhor método de determinação quantitativa. A tabela 1.1 mostra a composição básica de cada um dos minérios mais usualmente analisados, suas origens e os elementos secundários que também fazem parte de suas composições. A origem de cada minério é importante, pois dependendo da localidade onde se encontra a jazida ele pode conter uma concentração mais ou menos acentuada, de determinados elementos secundários o que muda bastante sua característica essencial.

Tabela 1.1 – Minerais usualmente analisados e sua composição básica.

MINERIO	IDENTIFICAÇÃO/ COMPOSIÇÃO	ORIGEM	TIPO DE ABERTURA
	Columbita $(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$ *Elementos Secundários: <i>U, Th, Bi, Ce, Ni, Ti, Pb, Zr, Y</i>	PA, BA, MT	Abertura ácida Fusão Alcalina
	Tantalita $FeTa_2O_6$ *Elementos Secundários: <i>U, Th, Bi, Ce, Ni, Ti, Pb, Zr, Y</i>	PA, BA, MT	Abertura ácida Fusão Alcalina
	Ilmenita $(Fe,Mn,Mg)TiO_3$ *Elementos Secundários: <i>Ca,,U, Th,</i>	RO,PA, MT	Fusão alcalina
	Monazita $(Ce, La, Th, Nd, Y)PO_4$ *Elementos Secundários: <i>U,Zr,Bi,Fe,</i>	RJ, SP, CE	Abertura com ácido perclórico
	Zirconita $ZrSiO_4$ *Elementos Secundários : <i>U, Th, Ce, Fe</i>	RN, PA,	Fusão alcalina
	Apatita $Ca_5(F, Cl, OH) (PO_4)_3$ *Elementos secundários: <i>Ba, Sr, Fe, U, Th</i>	BA, CE	Fusão alcalina Digestão em HF
	Pirocloro $(Ca,Na)_2(Nb,Ta)_2O_6(O,OH,F)$ *Elementos secundários: <i>Ba, Dy, Er, Fe, U, Th, Ce, Zr</i>	RN,MT,PA	Fusão alcalina
	Anatásio TiO_2 *Elementos secundários: <i>Fe, Th, U,</i>	RO,AC, BA	Fusão alcalina

*Elementos secundários < 1%

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Tório

O tório, elemento metálico radioativo, pertencente ao grupo III B da tabela periódica, mais especificamente à família dos actínídeos, possui número atômico 90, massa atômica 232,04 e número de coordenação 6. Sua configuração eletrônica é dada por $6d^2,7s^2$; densidade de $11,5 - 11,9 \text{ g cm}^{-3}$ (17°C); pontos de fusão a $1740 - 1760^\circ \text{C}$ e de ebulição $4780 - 4800^\circ \text{C}$.

O tório ocorre na natureza como cátion tetravalente. Este elemento usualmente ocorre como um constituinte traço em soluções sólidas, em minerais fosfatados, óxidos e silicatos, e ainda, em argilas e colóides do solo. Como elemento maior, ocorre em poucos e raros minerais como a torianita (ThO_2) e a torita (ThSiO_4); o primeiro é isomórfico com o urânio e o seguinte é isomórfico com o zircão. Por esta razão, uma grande parte das ocorrências naturais de tório é encontrada incorporada à estrutura do zircão [LANGMUIR & HERMAN, 1980]. Além do urânio e do plutônio, o tório, também tem aplicabilidade na indústria de combustível nuclear. Quando na forma elementar o tório é um metal cinza prateado, de abundância relativa na crosta terrestre aproximadamente igual a 0,0015% m/m, [IAEA, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2003] cuja principal fonte natural é o minério *monazita*, sólido pardo, o qual consiste em um fosfato misto de terras raras, principalmente de tório, lantânio e cério, podendo conter até 12% de *tória*, o dióxido de tório (ThO_2).

Os maiores depósitos de monazita se encontram na Índia, Brasil, Austrália, Malásia, Ceilão, África do Sul e Canadá; os Estados Unidos também são importantes detentores de reservas deste minério. No Brasil, as principais unidades de mineração e beneficiamento da monazita são Cumuruxatiba, município de Prado, no litoral sul do Estado da Bahia, Buena, no Norte do Estado do Rio de Janeiro e Poços de Caldas, em Minas Gerais [DNPM; 2005]

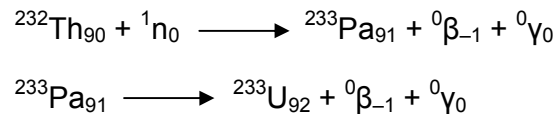
A monazita, bem como o tório, é um material altamente estratégico, por conter compostos de outras terras raras, além do tório, e pela ampla diversidade de aplicações destes elementos, além das voltadas para atividades envolvendo tecnologia nuclear.



Figura 2.0 – Monazita

O tório é obtido da monazita submetendo-se o referido minério a uma seqüência de tratamentos químicos, obtendo-se o nitrato de tório $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4]$, o mais importante composto comercial desse metal.

O tório-232 é grandemente utilizado como material fértil em reatores nucleares, pois captura nêutrons lentos e alimenta ^{233}U . Tal processo é composto pela seqüência de reações ilustradas a seguir:



O tório também é útil na área médica, sendo muito usado como emissor em tubos de raios-X.

Os perigos radiológicos do tório residem na radioatividade de seus isótopos, particularmente na cadeia de decaimento do tório-232 para chumbo-208. No corpo humano, os isótopos do tório tendem a concentrar-se no fígado, no baço, nos rins e na medula óssea.[KNOL, G.F.;1989].

Minerais hospedeiros de tório são altamente resistentes ao intemperismo e portanto o tório tem sido considerado como um elemento imóvel e insolúvel em águas naturais.

No Brasil existem salvaguardas para os materiais nucleares, dentre os quais o tório, sujeitos à Norma 2.02 da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), a qual estabelece os princípios gerais e os requisitos básicos exigidos para o necessário controle para os casos de aquisição, posse, uso, produção e transferência de material nuclear.

2.2 – A quantificação do tório nos minérios brasileiros

O elemento tório pode se apresentar nos minérios brasileiros, desde traços até percentuais elevados (próximo de dois dígitos), ocorrendo sempre junto a outros elementos que eventualmente podem interferir em sua determinação quantitativa, portanto, é comum que os procedimentos analíticos para a determinação do tório exijam muitas etapas de separação até a obtenção

de um resultado seguro.

A espectrometria por absorção atômica por emissão de chama – EAAC não é a técnica ideal na quantificação direta do tório devido à indisponibilidade de lâmpada apropriada para detecção.

A espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP–OES), determina os teores de lantanídeos como urânio e tório. Matsuda e Fujino descrevem um trabalho onde utilizam esta técnica para determinar os teores desses elementos presentes em apatitas [MATSUDA,T; FUJINO, O., ET AL; 2000], utilizando para isso a abertura do minério por digestão em ácido nítrico concentrado na temperatura de 200°C.

Urânio e tório são extraídos em uma solução de di-isobutilcetona (DIBK) contendo o agente quelante 1-fenil-3metil-4trifluoroacetil-5-pirozolona (HPMTFP). A fase orgânica contendo urânio e tório é introduzida diretamente pelo espectrômetro de ICP-OES. Apesar dos resultados obtidos serem satisfatórios, a presença de grandes quantidades de íons cálcio e ferro nas apatitas, interfere diretamente na quantificação do tório, havendo assim a necessidade de dosá-los também para compensar essa influência no teor medido para o tório.

A partir de 1949, muitos métodos foram descritos para determinação do tório, principalmente por espectrofotometria. Geralmente, após a “abertura” do minério, esses métodos combinam separações por precipitação com extrações, finalizando com a espectrofotometria adequada.

Os métodos de análise disponíveis na década de 60, envolviam etapas de abertura e separação dos elementos interferentes utilizando processos demorados, de aproximadamente 4 dias [CHUNG, K.S.; RILEY, J.P.; 1962]

2.3 - Reações do íon tório

Em solução aquosa, o íon tório apresenta apenas um estado de valência. Isso é bastante relevante, pois assim, em solução, não há reações de oxidação-redução envolvendo o tório, o que permite o uso de alguns agentes oxidantes ou redutores, auxiliando a separação de elementos interferentes sem afetar o tório na amostra.

O tório pode ser precipitado como hidróxido a partir de soluções salinas de nitrato, cloreto, perclorato, acetato, brometo e iodeto.

O oxalato de tório também é precipitado pela adição de ácido oxálico às soluções que contenham tório e tenham pH fracamente ácido. O fluoreto de tório precipita tanto por adição de ácido fluorídrico como por fluoretos alcalinos. Os iodatos, ferrocianetos e carbonatos também produzem precipitados com tório. Dentre todas as reações mencionadas as mais empregadas são: as reações com oxalato e com iodato.

2.4 - Separação do tório por precipitação

As metodologias analíticas para a separação entre o tório e os elementos que mais interferem em sua determinação costumam se basear nas reações do íon tório com oxalato ou iodato.

2.4.1 - Reação tório-oxalato

A precipitação do tório com o íon oxalato acontece em meio ácido usando-se para isso ácido oxálico, cujas constantes de ionização estão demonstradas na tabela 2.0

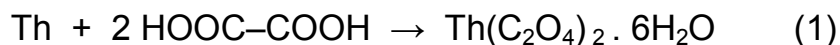
Tabela 2.0

Constantes de ionização H ₂ C ₂ O ₄ Ácido Oxálico [LURIE, JU; 1978]		
K ₁	Ka = 5.6 x 10 ⁻²	pKa = 1.25
K ₂	Ka = 5.4 x 10 ⁻⁵	pKa = 4.27

O oxalato de amônio não é recomendado, segundo Ayers, pois forma um complexo solúvel de fórmula (NH₄)₄ [Th(C₂O₄)₄] .

O oxalato de tório é precipitado quantitativamente a partir de soluções aquecidas de sais de tório contendo no máximo 5% de ácido clorídrico concentrado, uma vez que ele é razoavelmente solúvel em soluções fortemente ácidas. (equação 1).

Em soluções cuja acidez chegue à 2 mol L⁻¹ a precipitação só ocorre se houver excesso de ácido oxálico. [AYERS, 1957].



A solubilidade do oxalato de tório em água é de 2,3 x 10⁻² g L⁻¹. [GRIMBERG, 1958]. Devido a formação deste composto ser muito lenta, o precipitado de oxalato de tório só deve ser separado após 12 horas.

Em soluções cuja acidez seja muito elevada a precipitação seletiva do oxalato de tório só será possível se Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Ag, Sn, Pb, e Bi estiverem em proporções inferiores a do tório na amostra, caso contrário esses íons são arrastados na precipitação contaminando o precipitado de oxalato de tório, [CHERNIKOV, 1940]. Em presença de íon uranila ou ferro a quantidade de ácido oxálico acrescentada deve ser maior, uma vez que esses íons formam

complexos com o oxalato.

A precipitação do tório com ácido oxálico não o separa das terras raras, pois elas também precipitam como oxalato.

2.4.2 Reação tório-iodato

A precipitação do iodato de tório (equação 2), é obtida pela adição de solução de iodato de potássio $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ em meio de ácido nítrico de 0,5 a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pois, a precipitação quantitativa não é atingida em elevada acidez.



É importante mencionar que o excesso de iodato é fundamental para diminuir a solubilidade do iodato de tório, portanto a lavagem do precipitado deve ser feita à frio com solução diluída de iodato de potássio.[CHERNIKOV, 1940]. Urânio IV e cério IV precipitam junto com o tório; para separá-los é necessário acrescentar água oxigenada para oxidar o urânio e reduzir o cério.

Quando a quantidade de tório na amostra é muito pequena recomenda-se aquecer o iodato de tório obtido com uma solução de ácido oxálico, precipitando assim o oxalato de tório que tem uma solubilidade menor que a do iodato.[INGELSTAM, 1937]. O mesmo procedimento se recomenda quando é necessária a remoção do titânio e do zircônio. [MEYER, 1914].

A precipitação como iodato não separa o tório completamente das terras raras, porém, a combinação dos métodos: iodato e oxalato, melhora bastante os resultados dessa separação.

2.5 Separação do tório por extração

Separar o tório das terras raras é conseguido mediante a extração do tório por solventes orgânicos, na presença de um agente “salting out”.

Os melhores extratantes são aqueles que possuem oxigênio em suas moléculas como os álcoois, ésteres, cetonas, etc. com exceção do m-cresol, que possui oxigênio na molécula porém não serve como extratante e a isoquinoleína que não possui oxigênio porém extrai bem o tório.

Os solventes mais usados para a extração do tório são: éter etílico, tributilfosfato (TBP) e óxido de mesitilo. Todos eles realizam a extração do tório sob a forma de nitrato.

2.5.1 - Extração com éter etílico

O primeiro trabalho que investigou a distribuição do nitrato de tório em solventes orgânicos foi o de Imre que utilizou o éter etílico. [IMRE, 1927]. Mais tarde Bock mostrou que o uso do nitrato de zinco como agente “salting out” melhorava bastante os resultados da extração podendo-se chegar à rendimentos de 89% em meio de HNO_3 3 mol L^{-1} . [BOCK, 1950].

Embora o éter etílico separe o tório totalmente das terras raras, com exceção do cério IV, esse solvente não tem utilidade analítica, pois extrai outros elementos presentes em meio fortemente ácido.

2.5.2 - Extração com Tributilfosfato (TBP)

Os ésteres de ácido fosfórico são muito utilizados na extração do tório, dentre eles destaca-se o TBP, que extrai seletivamente tório, urânio IV e cério IV. O maior inconveniente de seu uso está na sua alta viscosidade, que leva a formação de emulsão entre as fases, dificultando a separação. Sendo assim,

ele deve ser diluído em querosene, benzeno, ou tetracloreto de carbono.

Essa diluição diminui o coeficiente de distribuição do tório em no mínimo 25 vezes. [PEPPARD, 1953].

Alguns trabalhos citam a extração do tório com o óxido de tri-n-octil-fosfina (TOPO) em TBP, [QUINELATO, A.L., *ET AL*; 2000].

O tório é extraído pelo TOPO em TBP após a extração do urânio pela tri-octil-alamina (TOA) em querosene, uma amina terciária que reconhecidamente não extrai tório. É fundamental a extração prévia do urânio, uma vez que o solvente usado para diluir o TOPO, o TBP, extrai também urânio, impedindo assim a separação total do tório.

2.5.3 - Extração com óxido de mesitilo

A utilização do óxido de mesitilo, 4-metil-3-penteno-2-ona; metil isobutenil cetona; ($C_6H_{10}O$ - peso molecular = 98.14) como extratante do tório foi recomendado por Levine e Grimaldi. O método utiliza nitrato de alumínio como agente “salting out”, extraíndo quantitativamente o tório. [LEVINE, 1954]. A separação pode ocorrer na presença de sulfato, arsenato, borato, fosfato e fluoreto. Além disso, separa o tório totalmente das terras raras, incluindo o cério IV [GRIMALDI, 1954]. Seu único inconveniente é extrair quantitativamente também: urânio IV , cerca de 70% do zircônio presente e 9% do vanádio, quando usado em meio fortemente ácido.

2.6 - Agente cromogênico

Existem inúmeros reagentes químicos que podem ser usados na determinação do tório por espectrofotometria molecular na região do visível,

dentre eles: o arsenazo, a quinalizarina, e o thorin, cujas absortividades molares estão demonstradas na tabela 2.1. [RYABCHIKOV, 1963].

Tabela 2.1

Reagente	λ max nm	Coeficiente de absortividade molar $\epsilon.10^{-3}$
Arsenazo III	665	127
Quinalizarina	413	25
Thorin	545	16.5

Quinelato e Fukuma demonstraram em estudo realizado em rochas fosfáticas onde a determinação do tório feita por espectrofotometria que o arsenazo-III apresenta resultados satisfatórios quando as concentrações de urânio e tório presentes nas soluções a serem medidas estejam abaixo da razão 6 : 1 (U:Th), como demonstra a tabela 2.2 traduzida de QUINELATO, A.L. ET AL.,2000.

Tabela 2.2 Interferência do urânio na determinação do tório por espectrofotometria com arsenazo-III após extração por solvente usando TOPO

U:Th razão	Tório encontrado μg
1:1	4.0
2:1	4.2
6:1	4.2
10:1	4.5
25:1	5.5
Tório adicionado = 4 μg	

Em trabalho realizado em 2001, M. Haleem Khan e Ali demonstram que a determinação espectrofotométrica do tório com arsenazo-III em meio de ácido perclórico 2 mol L⁻¹ sofre influência considerável de ânions tais como os fosfatos, cianetos, acetatos e tiocianatos como mostra a tabela 2.3, traduzida de HALEEM M.K. ET AL; 2001.

Tabela 2.3 Influência de ânions na determinação espectrofotométrica do tório com arsenazo-III em meio de HClO₄ 2 mol L⁻¹

Anions adicionados	Absorvância	Desvio %
Nulo	0,510	0,00
Fosfato	0,08	-84,3
Cianeto	0,15	-70,6
Acetato	0,13	-74,5
Tiocianato	0,16	-68,6
Oxalato	0,508	-0,4
Tartarato	0,510	0,00
Nitrato	0,511	-0,2
Sulfato	0,512	-0,4
Citrato	0,511	-0,2
Fluoreto	0,514	-0,8
Carbonato	0,513	-0,6
Cloreto	0,515	-0,1
Sulfeto	0,509	-0,2
Ascorbato	0,510	0,00

Apesar de muito sensíveis para a determinação quantitativa do tório, tanto o arsenazo-III como a quinalizarina não são tão seletivos, quanto o thorin, especialmente quando o material a ser analisado tem a composição química dos minérios brasileiros.

O thorin na forma de seu sal de sódio 2-(2-Hidróxi-3,6-dissulfo-1-naphtilazo) ácido benzenoarsônico- $[(HO)_2AsOC_6H_4N:NC_{10}H_4(OH)(SO_3Na)_2]$, possui a maior seletividade para tório. Ele foi usado pela primeira vez por Kuznetsov que provou sua sensibilidade em relação ao tório, na ordem de $mg\ L^{-1}$, e também a vantagem dele poder ser utilizado em meio fortemente ácido.[KUZNETZOV, 1942]. A reação entre o íon Th^{+4} e o thorin está demonstrada na equação 3.

O comprimento de onda ideal para a leitura do complexo tório-thorin é 545 nm obtendo-se uma curva de absorvância versus concentração que obedece a lei de Beer.

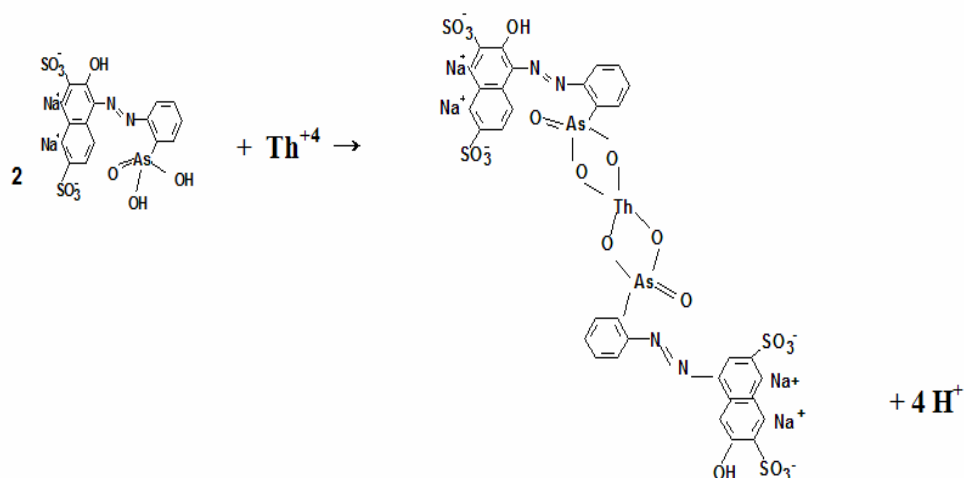
A coloração do thorin em meio ácido é amarela alaranjada e quando há presença de tório torna-se vermelho cuja intensidade dependerá da concentração de tório presente na amostra.

As razões limite para detectar tório em presença de alguns outros elementos podem ser vistas na tabela 2.4. [RYABCHIKOV, 1963]

Tabela 2.4

<i>Razão limite de concentração de Th/interferentes na espectrofotometria c/ thorin</i>			
Th : Al	1 : 5000	Th : Zr	1 : 20
Th : U	1: 2000	Th : Fe III	1: 200
Th : Terras Raras	1: 2000	Th : Fe II	1 : 5000
Th : Ti	1:200		

A interferência maior é a do zircônio o qual se estiver em concentração superior a 20 vezes a concentração do tório pode contribuir intensificando a cor do complexo tório-thorin, influenciando assim o resultado da análise. Porém a adição de solução de ácido d-tartárico ou mesotartárico complexa o zircônio evitando tal problema [GRIMALDI, 1956].



(3)

2.7– Método tradicional do thorin - procedimento usual para monazitas

A herança deixada pelos franceses que aqui estiveram por acordo entre as duas nações, foi profícua. Entre outras contribuições figura o método cujo esquema é mostrado na figura 2.1. Este método, oficialmente empregado pelo protocolo francês CETAMA de 1962, com o título de “Determinação de tório em monazitas”, inicialmente também foi empregado no Brasil para determinação de tório em monazitas, porém sua aplicação era restrita aos minérios de monazita, e com o inconveniente de ser muito demorado. Na figura 2.2 está mostrado o fluxograma do método analítico para quantificação do tório em monazitas segundo o CETAMA.

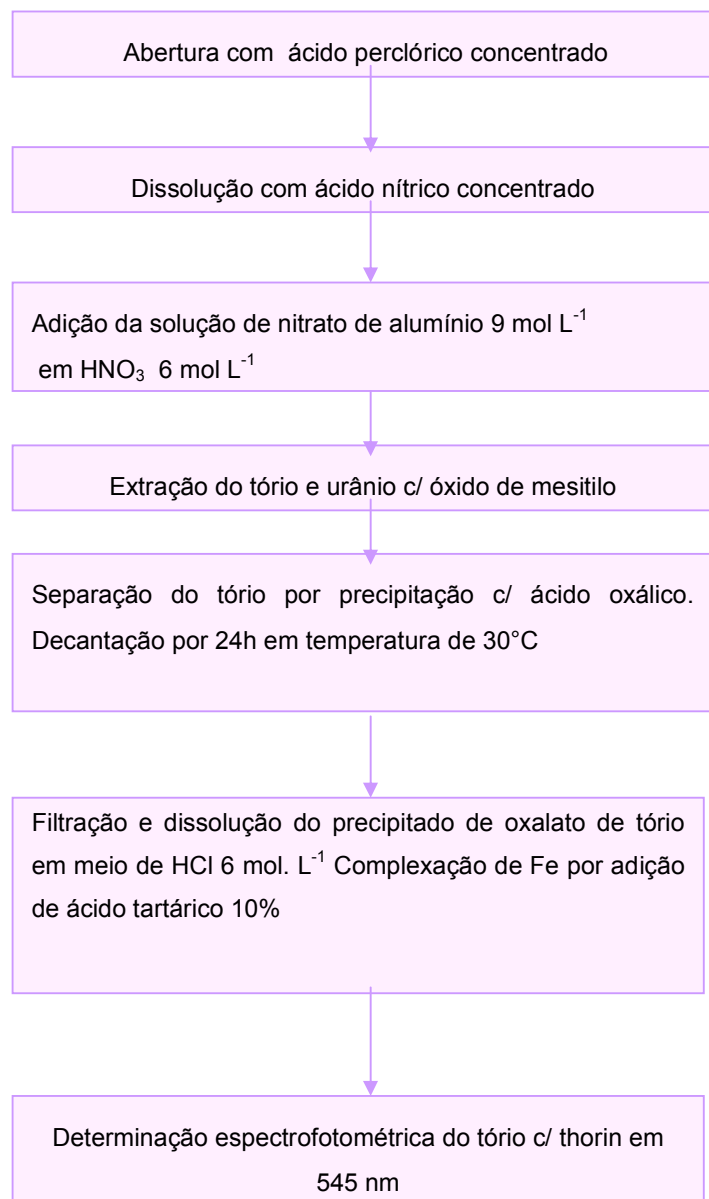


Figura 2.2 Fluxograma do método para a determinação de tório em monazitas [CETAMA.; 1962]

2.8 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho, um dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciências em Química Analítica consistiu em desenvolver um método analítico rápido para a determinação do elemento tório em qualquer minério brasileiro.

Para alcançar o objetivo proposto foram realizados vários estudos como: estabilidade do complexo tório-thorin, limite de detecção, robustez e análise de interferentes nas etapas de separação.

Os ensaios realizados culminaram com a redução significativa do tempo de análise com relação ao método original do thorin devido a eliminação da etapa mais longa: a precipitação com oxalato. Com isto, o tempo total de análise no método modificado foi reduzido para 3 horas.

Como objetivo secundário, obteve-se a eliminação do U e do Bi associados aos minérios estudados, cujas presenças interferem na determinação semi-quantitativa do tório por WDXRF. A partir de então, tornou-se possível utilizar esta técnica no acompanhamento dos trabalhos com total segurança.

CAPÍTULO 3

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo destaca-se aspectos fundamentais, disponíveis na literatura, de algumas técnicas utilizadas neste trabalho.

3.1 Técnicas Instrumentais

3.1.1- Natureza dos Raios X

Os raios X, são ondas eletromagnéticas que ocupam nesse espectro uma faixa situada entre os raios gama e a radiação ultra-violeta.

Diferentemente das radiações gama, que se originam no núcleo atômico, os raios X tem sua origem na camadas de elétrons que envolvem o átomo, devido aos saltos que os elétrons produzem ao serem excitados.

Considerando o modelo atômico de Bohr onde os átomos podem ser arranjados em camadas, ou níveis denominados K, L, M, etc... Quando um átomo recebe energia suficiente, um ou mais elétrons podem ser ejetados de um nível interno de menor energia.

Os lugares vagos por esses elétrons são imediatamente preenchidos por elétrons de níveis mais externos e de maior energia; cujos lugares vagos também são preenchidos por outros elétrons de níveis mais externos e também mais energéticos.

Cada salto ocorrido produz uma energia característica que pode ser medida como um impulso. Através da utilização das técnicas analíticas de raios X tornou-se possível:

- Caracterizar a composição química de uma substância através de análise multi-elementar.
- Quantificar a concentração de um determinado elemento químico em uma amostra.
- Caracterizar as distâncias interplanares de uma substância cristalina, possibilitando conhecer dados sobre suas características estruturais e dimensionais.

3.1.2 Fluorescência de raios X (FRX)

A espectroscopia por fluorescência de raios X, (*X- Rays Fluorescence Spectroscopy*), é um método de análise para determinação quantitativa e qualitativa da concentração de elementos em uma ampla variedade de tipos de amostras. A emissão característica é resultante da excitação dos elementos da amostra por uma fonte de raios X (tubo de raios X, fonte síncrotron, entre outras).

A fluorescência emitida por elementos presentes na amostra incide em um detector com eletrônica associada que resolve a energia dos fótons incidentes com precisão suficiente para fornecer uma distribuição espectral de intensidades versus energia. Analisadores multicanal associados a programas computacionais são utilizados para adquirir o espectro e realizar a análise dos dados. Este método é geralmente aplicado para determinação de elementos com número atômico igual ou maior a 11 (Na). Amostras sólidas e finamente pulverizadas são ideais para análise, mas amostras líquidas também podem ser analisadas sem problemas. Os limites de detecção em materiais sólidos são tipicamente de algumas partes por milhão, mas a obtenção destes resultados

depende de alguns fatores como o elemento a ser determinado e a composição da matriz. As aplicações deste método incluem: análises químicas de elementos traço em amostras ambientais, biológicas e materiais, perfil de profundidade química em filmes finos e mapeamento químico. Na figura 3 [JENKINS, R. ET AL; 1981] está mostrado o esquema funcional da técnica por dispersão de comprimento de onda.

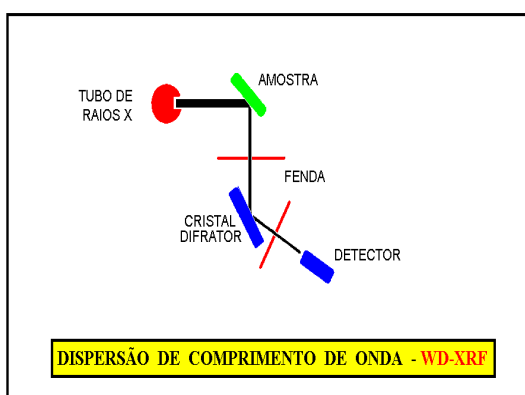


Figura 3.0 - Representação esquemática de um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão comprimento de onda

No método da dispersão por comprimento de onda, (WDXRF – Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence), os raios X característicos são selecionados por um cristal difrator de acordo com seus comprimentos de onda, obedecendo a lei de Bragg da difração. Neste caso, o comprimento de onda selecionado ou difratado pode ser calculado pela equação da lei de Bragg:

$$n.\lambda = 2d.\text{sen } \theta \quad (4)$$

onde:

λ = comprimento de onda dos raios X difratados (em nm),

d = distância interplanar do cristal difrator (em nm),

θ = ângulo entre a direção do feixe de raios X incidente e superfície do cristal, ou ângulo de incidência, e

n = número inteiro = 1, 2, 3,... , também chamado de ordem.

A amostra é excitada por um feixe primário de raios-X, os elementos presentes na amostra absorvem os fótons de raios-X, decaem e emitem fluorescência característica. A fluorescência emitida pela amostra (feixe secundário) é detectada e “classificada” de acordo com sua energia, o sistema de aquisição de dados transforma os pulsos elétricos provenientes da etapa de detecção em um espectro de fluorescência (comprimento de onda x Intensidade). A partir do espectro de fluorescência são obtidas informações sobre concentrações dos elementos na amostra, presença ou não de determinado elemento, perfis de profundidade de filmes finos, mapeamento químico (análise localizada da concentração de elementos na amostra), e várias outras informações.(figuras 3.1 e 3.2)

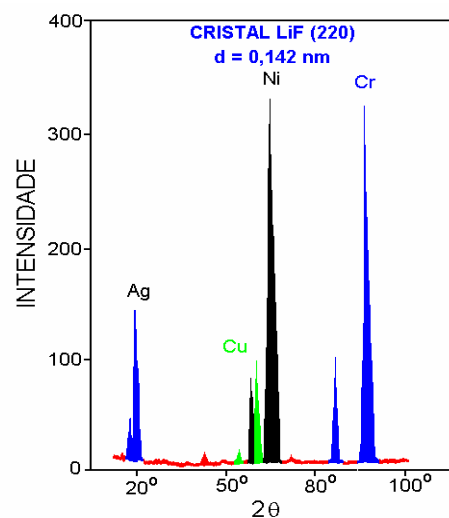


Figura 3.1 Espectro de emissão de raios X de uma liga de cobre e prata, revestida com níquel e cromo, obtido por dispersão de comprimento de onda [EWING, G.W.; 1972]

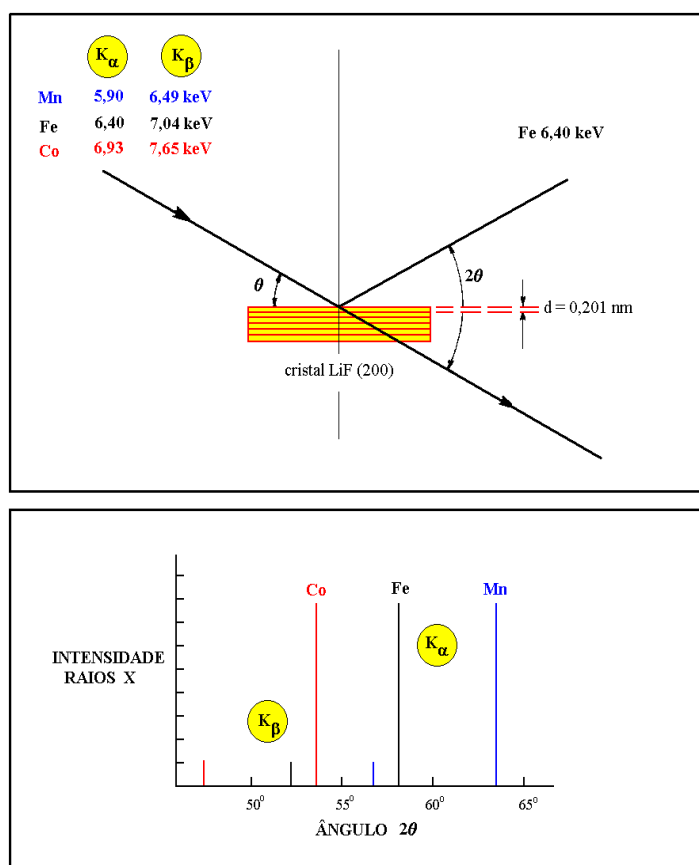


Figura 3.2 - Representação esquemática da lei de Bragg, mostrando a dispersão dos raios X K_{α} do ferro, utilizando-se um cristal de fluoreto de lítio (LiF 200), com distância interplanar de 0,201 nm.

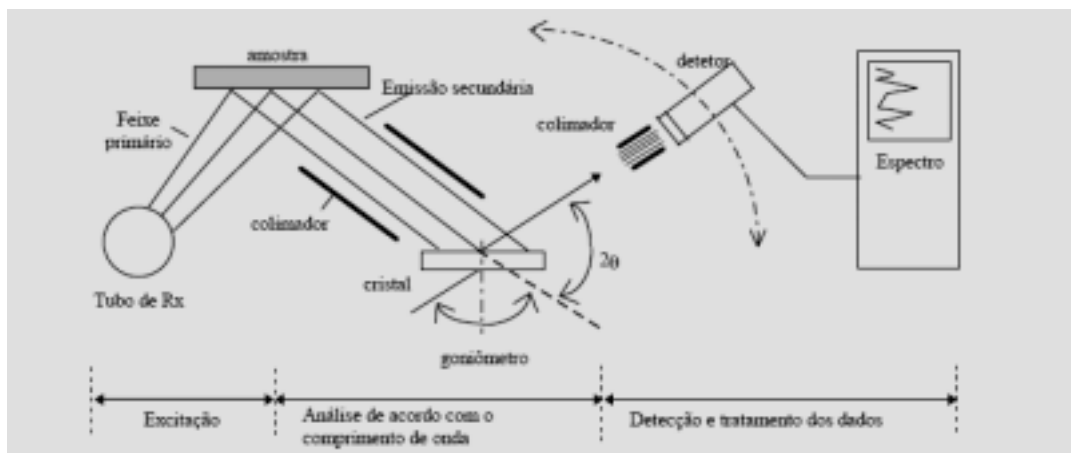


Figura. 3.3 WDXRF Convencional [R. O, Muller; 1972]

Um diagrama ilustrativo para uma análise convencional utilizando-se um espectrômetro de FRX por dispersão de comprimento de onda da década de 60 experimento tradicional de WDXRF é realizado utilizando o aparato ilustrado na figura 3.3. Neste caso é utilizado um tubo de raios X para excitar a amostra. A fluorescência emitida é colimada e o conjunto cristal + goniômetro + detector é responsável pela separação em energia dos fótons emitidos pela amostra. Esta separação é feita basicamente pelo cristal. De acordo com a lei de Bragg a energia do fóton refletido depende do ângulo de incidência da radiação. Desta forma variando-se o ângulo do cristal com a ajuda de um goniômetro conseguimos fazer a separação em energia da fluorescência emitida.

Com o desenvolvimento do detector semi-condutor de Si(Li), capaz de discriminar raios X de energias próximas, foi possível o surgimento da fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF, Energy dispersive X-Ray Fluorescence), também conhecida como fluorescência de raios X por energia dispersiva, com instrumentação menos dispendiosa e emprego mais prático. [BERTIN, E.P.; 1975]; [IAEA; 1970]; [KATSANOS,A.A.; 1980].

Esta técnica vem sendo utilizada principalmente para amostras sólidas, permitindo a determinação simultânea ou seqüencial da concentração de vários elementos, sem a necessidade de destruição da amostra, ou seja, de modo instrumental, sem nenhum pré-tratamento químico. Para amostras líquidas pode-se recorrer a uma pré-concentração, empregando-se troca iônica, precipitação, quelação, etc.. Apresenta uma alta velocidade analítica para análise semi-quantitativa de amostras de interesse agroindustrial, geológico e ambiental quando utiliza tubos de raios X na excitação. Tem-se também, utilizado fontes radioativas emissoras de raios X e/ou gama de baixa energia (^{55}Fe , ^{57}Co , ^{109}Cd , ^{238}Pu , ^{241}Am), substituindo os tubos de raios X na excitação, como mostra a figura 3.4, tornando a análise mais simples e barata e de maior facilidade de operação, mas com a desvantagem de perda de sensibilidade analítica. Mesmo assim, a EDXRF com excitação por fontes radioativas tem encontrado inúmeras aplicações, principalmente nas áreas industrial, geológica e de prospecção mineral, onde não há necessidade de uma alta sensibilidade analítica.

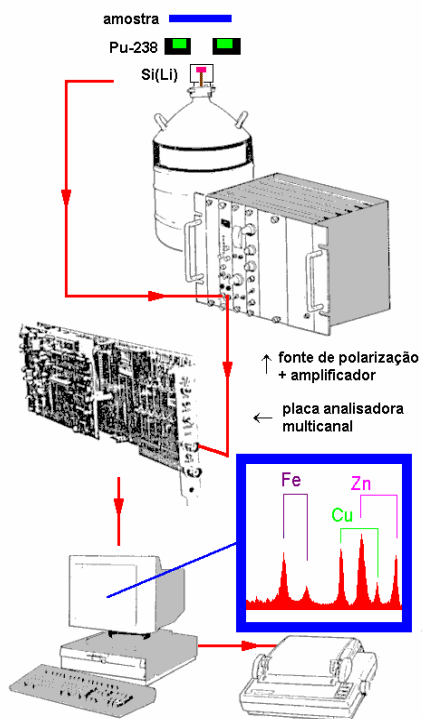


Figura. 3.4 - Esquema simplificado de um espectrômetro de raios X por dispersão de energia e excitação por fonte radioativa.

Uma variante da fluorescência de raios X por dispersão de energia, denominada de Reflexão Total (TXRF- Total X-Ray Fluorescence), vem sendo bastante desenvolvida nos últimos anos e tem sido aplicada, principalmente na análise de elementos traço (na faixa de ppb), em amostras líquidas (da ordem de microlitros), em pesquisas ligadas ao Monitoramento Ambiental, Oceanografia, Biologia, Medicina, Indústria, Mineralogia, etc., especificamente em análises de águas superficiais (pluviais, fluviais e marítimas) e subterrâneas, fluídos biológicos e controle de qualidade de produtos de alta pureza.

A técnica de TXRF pode também ser aplicada para materiais sólidos

(solo, sedimento, filtros de ar, materiais particulados, etc.), devendo ser precedida de digestão química e diluição apropriada, como as utilizadas em fotometria de chama, espectrofotometria, espectrometria de absorção/emissão atômica (AES) e suas variantes (ICP/OES, ICP/MS), e para este tipo de amostra, apresenta a vantagem de necessitar diminutas quantidades (da ordem de miligramas) para a digestão . [KOOPMANN, C., and A. PRANGE; 1991].

Nas análises quantitativas por EDXRF, assim como por WDXRF, são necessários métodos para correção do efeito de matriz, como absorção e reforço (enhancement) dos raios X característicos, devido às interações entre os elementos componentes da amostra. [SIMABUCO, S. M.; 1993]; [SIMABUCO, S. M., e V. F. NASCIMENTO FILHO; 1994]; [TERTIAN, R., e F. CLAISSE ; 1982];[ZUCCHI, O. L. A. D.; 1994].

3.1.3 Absorção de raios-X pela matéria

A absorção da radiação pela matéria ocorre devido a interações entre a radiação incidente e os átomos do material. Os fenômenos físicos relacionados com a absorção pelo material são: efeito fotoelétrico, espalhamento Compton e Rayleigh, e efeito de produção de pares. No intervalo de energia dos raios X, a absorção por efeito fotoelétrico é 2 a 3 ordens de grandeza mais intensa que o espalhamento.

3.1.4 Efeito fotoelétrico

Ocorre quando a energia dos fótons do feixe incidente é totalmente absorvida por um elétron de uma camada interna de um determinado átomo do material. Este elétron abandona o átomo (fotoelétron) com uma determinada

energia cinética deixando uma vacância em seu lugar. Elétrons de órbitas mais externos decaem e ocupam esta vacância, ocasionando a emissão de fótons de fluorescência ou elétrons Auger.

3.1.5 Bordas de absorção

Quando fótons de raios X com energia suficiente atingem um átomo, pode ocorrer a ejeção de um fotoelétron de uma camada interna do átomo. A energia requerida para a ejeção de um fotoelétron é chamada *energia de borda de absorção*, cuja intensidade depende do elemento e do elétron que está sendo ejetado. A probabilidade de um elétron ser ejetado é dado pela coeficiente de absorção por massa (μ_m).

3.1.6 Efeitos de matriz

Muitas amostras que seriam adequadas para a análise por XRF apresentam problemas que são freqüentemente descritos como efeitos de matriz. Exemplos destas “amostras problema” são ligas, amostras geológicas e materiais biológicos. Efeitos de matriz surgem a partir de interações de elementos da amostra que afetam a intensidade da radiação emitida de uma forma não linear. O grau em que ocorre um elemento absorve radiação depende de seu coeficiente de absorção por massa e da energia da radiação. O coeficiente de absorção por massa de uma amostra complexa é uma média ponderada dos coeficientes de cada elemento presente na amostra. Se a composição dos elementos da matriz varia de amostra para amostra, a intensidade da emissão dos elementos presentes dependerá da variação do coeficiente de absorção assim como da concentração do elemento analisado.

Estes efeitos são especialmente importantes quando a borda de absorção de um elemento está um pouco abaixo da linha de emissão de outro. A absorção pela rede é resultado do espalhamento da radiação por elétrons externos e ejeção fotoelétrica de elétrons internos. Este último processo resulta na excitação do elemento absorvedor com conseqüente aumento na intensidade de emissão do elemento. Estes efeitos combinados são conhecidos como efeitos de matriz e efeito de intensificação da absorção (*absorption enhancement effects*).

Antes da disponibilidade de microcomputadores de mesa rápidos, os modelos utilizados para correção destes efeitos necessitavam de computadores de grande porte. Hoje, entretanto, existe uma variedade de modelos para correção destes efeitos em programas utilizados em computadores pessoais. Um tratamento do problema de correção é conhecido como método empírico ou método do coeficiente alfa. [R.TERTIAN; E F. CLAISSE; 1971]

Este modelo de correção é um ajuste não linear com regressões múltiplas da concentração com a intensidade obtida de padrões. Neste modelo assume-se, fundamentalmente, que a intensidade da radiação é proporcional a concentração daquele elemento.

$$I = kC$$

(5)

A presença de efeitos de absorção ou intensificação da absorção devida a outros elementos da matriz deve ser usada para correção da intensidade de cada elemento. Utilizando a Eq. 5 para estimar a concentração para todos

elementos na amostra obtêm-se uma equação para intensidade corrigida:

$$I_i = kC_i + \alpha_{ij} C_j$$

(6)

O segundo termo na Eq. 6 é uma soma dos produtos de um coeficiente (α_{ij}) com a concentração para cada elemento presente na amostra. Os coeficientes são calculados usando regressões múltiplas das intensidades relativas medidas de cada elemento analisado contra concentrações em um conjunto de padrões. Concentrações de elementos desconhecidos são calculadas utilizando estes coeficientes e intensidades medidas dos elementos desconhecidos e outros elementos presentes na amostra. Pode-se ver claramente que este tratamento requer uma grande quantidade de padrões, pelo menos um a mais que o número de elementos desconhecidos e/ou conhecidos. Esta restrição é reduzida utilizando uma forma modificada da Eq 6 na qual as correções são realizadas baseadas nas intensidades dos elementos conhecidos ao invés de suas concentrações (Eq. 7)

$$I_i = kC_i + \alpha_{ij} I_j$$

(7)

Neste caso, os elementos conhecidos devem estar presentes nos padrões, mas suas concentrações não necessitam serem conhecidas. Esta

abordagem, apresenta bons resultados para o tratamento dos efeitos de matriz. As técnicas de espectrometria por raios X oferecem clara vantagem sobre outros métodos de determinação quantitativa de elementos. Os fundamentos físicos da emissão de RX, absorção e detecção são bem conhecidos. Todos os parâmetros envolvidos ou podem ser estimados teoricamente ou medidos experimentalmente. Programas de computador estão disponíveis para o cálculo de intensidades relativas de elementos presentes em matrizes complexas sem a necessidade de utilização extensiva de padrões. Estes programas, freqüentemente chamados de programas de parâmetros fundamentais, podem ser executados a partir de computadores pessoais. Resultados de análise quantitativa podem ser obtidos para uma variedade de amostras utilizando, em muitos casos, somente um padrão da similar a amostra. Resultados recentes sugerem que em certos casos pode não existir a necessidade de padrões para determinações quantitativas. [A. RACHETTI AND W. WEGSCHEIDER; 1986].

Estes programas oferecem possibilidades quantitativas poderosas para determinações únicas e determinações de elementos menores e traços. De qualquer forma, recomenda-se a utilização de padrões e curvas de trabalho na rotina das determinações.

3.1.7. Análise de resultados

Aplicações qualitativas de XRF utilizando instrumentação moderna são de certa forma diretas. Linhas de emissão geradas por computadores podem ser sobrepostas ao espectro mostrado na tela. Estas linhas são freqüentemente chamadas de marcadores KLM e suas posições são controladas através do teclado ou outros controles de entrada. Estas linhas simulam a posição e a

intensidade relativa de linhas de emissão de raios X. Em muitos casos, a relação sinal-ruído é suficientemente grande para permitir a identificação de elementos somente pela posição das linhas. Geralmente os programas de instrumentação mostram o elemento, número atômico e linha correspondente na tela. Em alguns casos a sobreposição de linhas de emissão emitidas a partir de um ou mais elementos é possível. Um exemplo clássico é a sobreposição das linhas K do arsênio com as linhas L do chumbo. De qualquer forma é uma boa prática utilizar as intensidades relativas das linhas assim como sua posição para correta identificação do elemento.

Determinações quantitativas usando XRF vão desde a simples utilização de curvas do tipo intensidade x concentração padrão, até sofisticados programas que convertem intensidade para concentração. Linhas de emissão que não possuem sobreposição podem ser medidas com programas que realizam integração. Estas rotinas retornam a intensidade de pico acima de uma determinada radiação de fundo (*background*) para o pico de interesse. Elas trabalham bem, exceto quando a relação sinal-ruído é baixa. Casos onde ocorre a sobreposição de picos requerem rotinas de filtro do espectro.

A resolução de detectores modernos de Si(Li) não é adequada para separação de linhas $K\beta$ de um elemento químico de número atômico Z de outro com número atômico Z + 1. Portanto amostras como ligas, solos e vegetais possuem um espectro com intensa sobreposição. Hoje em dia existem excelentes programas que ajustam espectros de referência em um biblioteca, obtidos à partir de elementos puros, com o espectro do material desconhecido. Estas rotinas de ajuste são rápidas e efetivas embora devam ser tomados cuidados para manter a precisão da calibração em energia dos instrumentos. As

condições de operação dos instrumentos devem ser as mesmas na calibração e na obtenção do espectro da amostra. O programa de ajuste de espectro calcula a intensidade da rede de cada linha de emissão em um espectro não identificado. Nos melhores casos, estas intensidades possuem correlação linear com a concentração dos elementos no conjunto de padrões. Procedimentos normais de análise de dados podem então ser efetuados.

3.2 Extração por solventes

A técnica de extração por solventes é considerada uma operação unitária cuja finalidade maior é a separação de espécies metálicas.

O princípio geral deste processo é conhecido como Lei de distribuição: “Em soluções diluídas uma substância se distribui entre dois solventes imiscíveis, então a razão da concentração em um solvente para a concentração em segundo solvente sempre resulta em uma constante”. Na prática, a aplicação mais comum da lei da distribuição é para extração de substâncias dissolvidas em soluções aquosas por solventes nela insolúveis.

Consiste em contatar a fase aquosa, onde se encontra a espécie metálica a qual deseja-se separar, com uma fase orgânica, imiscível com a fase aquosa, porém com uma substância orgânica capaz de extrair da fase aquosa a espécie a ser separada. O processo pode ser revertido, ou seja, o soluto pode retornar a uma outra fase aquosa, livre de outras espécies, para isso basta que as condições experimentais sejam alteradas.[VILLAS BÔAS,R. ;1993]

As reações entre as fases orgânica e aquosa vão depender do tipo de substância orgânica utilizada.

Os solventes orgânicos podem ser classificados em:

- extratantes neutros ou de solvatação
- extratantes catiônicos líquidos
- extratantes aniônicos líquidos

Nos itens a seguir serão apresentados apenas os extratantes neutros ou de solvatação que constituem o grupo de solventes de maior interesse neste trabalho.

3.2.1 Extratantes neutros ou de solvatação

As extrações por solvatação ocorrem pela transferência de um par iônico neutro, da fase aquosa para a fase orgânica.

Essa transferência é promovida pela substituição da camada de hidratação do par iônico pelas moléculas do extratante orgânico formando um complexo preferencialmente solúvel na fase orgânica.



(8)

onde;

MA – par eletrônico

S – extratante (na fase orgânica)

MA (H₂O)_{m-n} S_n – complexo (na fase orgânica)

Fazem parte do grupo dos solventes de solvatação:

- Álcoois
- Éteres
- Cetona
- Organo-fosforados e ácido fosfórico

3.2.2 Agente “salting out”

Quando um componente X tem baixo coeficiente de distribuição entre um solvente orgânico e a água, uma ou mais extrações simples podem não ser suficientes para removê-lo totalmente. Para otimizar essa extração é necessário provocar uma diferença drástica de solubilidade entre: O componente X e a fase aquosa e o componente X e a fase orgânica. As soluções “salting out” são soluções que possuem elevada concentração de sal e promovem uma saturação da fase aquosa fazendo com que a solubilidade do componente a ser extraído seja maior no solvente orgânico, deslocando assim sua distribuição para a fase orgânica aumentando o rendimento da extração pelo solvente.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Reagentes

- Mistura de bifluoretos - Misturados intimamente 5 partes de bifluoreto de potássio com 8 partes de bifluoreto de amônio em recipiente limpo e atmosfera livre de umidade. Mantidos em frasco fechado em um dessecador.
- Ácido fluorídrico concentrado Reagente puro, concentração 40%
- Solução de Ácido fluorídrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$
- Solução de salting out: 1900,0 g de nitrato de alumínio; 150,0 mL de ácido nítrico concentrado. Volume final completado para 1 litro com água bidestilada
- Óxido de mesitilo - 4-Metil-3-penteno-2-ona; ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ - peso molecular = 98.14)
- Solução de ácido L-tartárico 9%
- Solução de ácido clorídrico $3,0 \text{ mol L}^{-1}$
- Solução de thorin 0,1% - 0,1 g de Sal de Sódio 2-(2-Hidróxi-3,6-dissulfo-1-naphtilazo) ácido benzenoarsônico, Merck dissolvidos em água bidestilada .Volume final de 100 mL.
- Solução de tório $1111,2 \text{ mg L}^{-1}$ – 0,5460 g de nitrato de tório pentahidratado ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Merck, seco previamente em estufa por 2 horas a 100°C , dissolvidos em 5,0 mL de ácido nítrico concentrado. Volume final de 50,0 mL completados com água

bidestilada.

- Padrão Merck de tório $2,0 \text{ g L}^{-1}$ – Ampola de padrão Merck 1 g L^{-1} preparada para volume final de 500,0 mL.
- Padrão Merck de urânio $2,0 \text{ g L}^{-1}$ - Ampola de padrão Merck $1,0 \text{ g L}^{-1}$ preparada para volume final de 500,0 mL.
- Solução de bismuto $100.000 \text{ mg L}^{-1}$ - 6,9952 g de $4\text{BiNO}_3 (\text{OH})_2$ dissolvidos em 5,0 mL de ácido nítrico concentrado, aquecidos suavemente. Volume final levado para 50 mL com água bidestilada.
- Solução de nióbio $2,0 \text{ g L}^{-1}$ - 0,2688g de Nb_2O_5 dissolvidos em 5,0 mL de HF concentrado à 40%. Após evaporação e quase seca retomou-se em 5,0 mL de ácido nítrico concentrado. Volume final levado para 100,0 mL.

Equipamentos

- WDXRF da marca Rigaku Co. Ltd., modelo semi-automático com gerador Geiger Flex, tubo de raio X com anodo de prata, submetido a 40KV de tensão e ativado com TI.
- Moinho de disco marca Herzog
- Centrífuga Universal modelo II
- *Homogeinizador da marca Elka modelo SM*
- Espectrofotômetro da marca Femto modelo 600S
- Balança digital, modelo BP 310 S – Sartorius.

4.2 - Influência de outros elementos na análise de tório por FRX

O trabalho de fiscalização da CNEN envolve a análise química e mineral dos materiais apreendidos pelas autoridades competentes e também de todos os produtos minerais lavrados no país previstos na legislação.

Para que a fiscalização seja eficiente é necessário que haja rapidez nas análises. Técnicas de análise direta, não destrutiva como a EDXRF (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence) e a WDXRF (Wavelength X-Ray Fluorescence) são seguras e requisitadas quando o trabalho a ser feito exige precisão analítica e rapidez, entretanto, no caso de columbitas e tantalitas com teores elevados de bismuto, torna-se necessário o uso de métodos de correção para eliminar o efeito matriz e ainda assim pode ser difícil encontrar valores seguros para a concentração do Th, quando se utiliza a aplicação direta das técnicas de FRX. Isso acontece porque existem coincidências de linhas analíticas entre Th e Bi que dificultam a quantificação.

Um exemplo que pode ser citado é quando a concentração de tório no minério está abaixo de 1% e a de bismuto em torno de 10%. Para realizar uma análise por FRX neste minério tem-se disponíveis as linhas analíticas $L\alpha_1$ e $L\alpha_2$ do tório, ambas coincidentes com a linha analítica $L\beta_1$ do bismuto que também estará presente no espectro com intensidade alta, uma vez que a concentração do bismuto é bem mais elevada que a do Th.

Além dessa limitação causada pela presença do bismuto existe um outro inconveniente.

A proximidade entre as linhas analíticas do Th e U ($U = 26,14^\circ 2\theta$ / $Th = 27,46^\circ 2\theta$), geram um efeito de absorção de energia nas linhas analíticas do Th, diminuindo suas intensidades e levando a falsos resultados

Por esse motivo a utilização das técnicas de FRX, sem a separação prévia desses elementos é pouco recomendável.

Para ilustrar as limitações da análise quantitativa do tório pela técnica de fluorescência de raios X, foram elaborados alguns experimentos onde ficam explícitos os efeitos de matriz citados no capítulo 3.

4.2.1 Bismuto

A curva analítica para Th, bem como todas as análises realizadas neste trabalho foram feitas no equipamento de WDXRF da marca Rigaku Co. Ltd., modelo semi-automático, com gerador Geiger Flex, tubo de raios X com anodo de prata, submetido a 40KV de tensão e ativado com TI.

A curva analítica para Th foi preparada a partir de um padrão certificado Merck de concentração $2,00 \text{ g L}^{-1}$ em Th^{+4} . Pipetou-se respectivamente: 0,250 μL ; 0,500 μL ; 1,00 μL 1,500 μL ; 2,00 μL e 2,500 μL deste padrão, para 6 balões de 5 mL completando-se o volume com água bidestilada.

Empregando uma técnica já bastante desenvolvida no IEN (MANTOVANO, J.L. *ET AL.*, 2000), transferiu-se 200 μL de cada solução, para “panquecas” de papel de filtro (papel de filtro circular, com diâmetro de 3,8 cm, colado em disco de plástico auto-adesivo “contact®” transparente, no tamanho do porta-amostra usado no equipamento de WDXRF). Após secagem completa em lâmpada Phillips 500W de potência, cobriu-se cada “panqueca” com filme “mylar®” (filme de poliéster finíssimo usado para cobrir as amostras no suporte) levando-se em seguida esse material para medição de impulsos por segundo, da radiação refletida.

A fotografia dos suportes contendo as amostras em “panquecas” e do

equipamento de WDXRF utilizado apresentam-se nas figuras 4.0 e 4.1. A curva analítica obtida é apresentada na figura 4.2

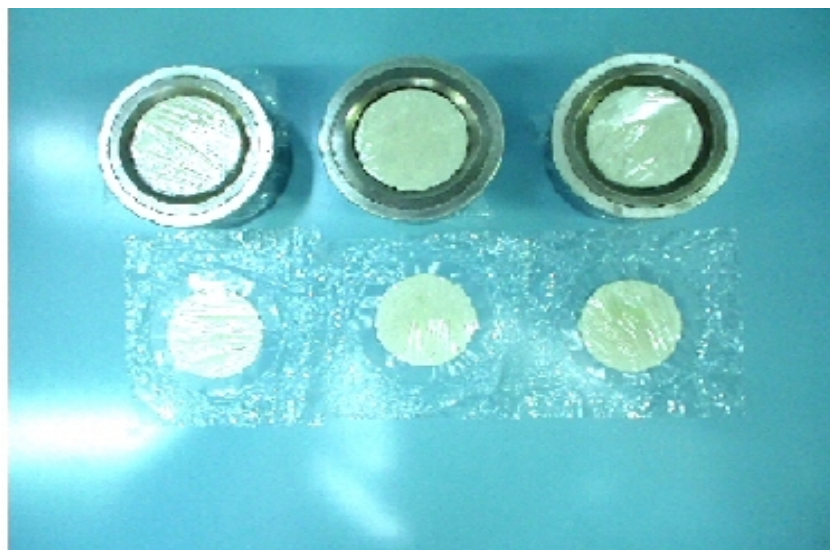


Figura. 4.0 - Suporte para amostras do equipamento de WDXRF contendo as “panquecas” cobertas com mylar[®]



Figura 4.1- Equipamento de WDXRF marca Rigaku Co. Ltd., modelo semi-automático com gerador Geiger Flex, tubo de raio X com anodo de prata, submetido a 40KV de tensão e ativado com Tl.

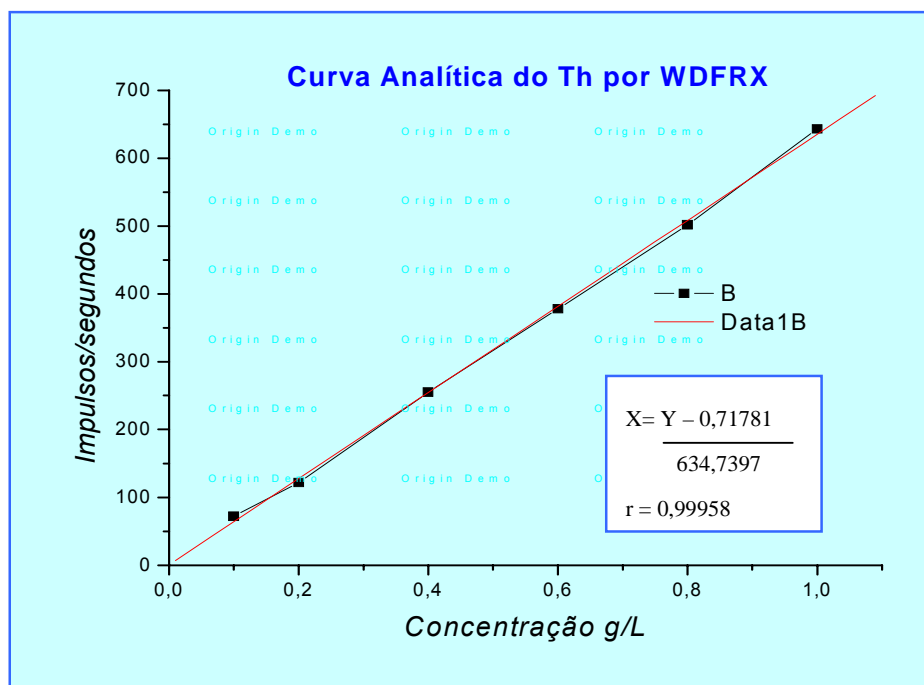


Figura 4.2 – Curva analítica obtida pela técnica WDXRF.

Para estudar a influência e profundidade da interferência do bismuto na determinação do tório foi preparada uma solução de nitrato de tório - Merck, de grau elevado de pureza. Pesou-se 0,5460 g de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, dissolvidos em seguida em 5,0 mL de HNO_3 concentrado e de igual pureza, completando o volume final a 50 mL em balão volumétrico, com água bidestilada, obtendo-se, portanto uma solução de $4.444,8 \text{ mg L}^{-1}$ em Th. 12,5 mL desta solução de Th foram transferidos para balão volumétrico de 100 mL, onde adicionou-se mais 5,0 mL de HNO_3 concentrado. Completou-se o volume para 100 mL com água bidestilada, a concentração final de Th foi de $1111,2 \text{ mg L}^{-1}$.

Do mesmo modo outra solução, agora de bismuto, foi preparada pesando-se 6,9952 g de $4\text{BiNO}_3(\text{OH})_2$ p.a. Merck, juntando-se 5 mL de HNO_3 concentrado e pequeno volume de água bidestilada. Após aquecimento brando, houve total dissolução do sal. O volume foi completado a 50mL com água

bidestilada, obtendo-se uma concentração final de Bi de 100.000 mg L⁻¹

Foram pipetados 200µL de cada amostra para “panquecas” de papel de filtro e após secagem completa em lâmpada 500W de potência, cobriu-se cada “panqueca” com filme “mylar®”, levando-se em seguida as amostras para análise em equipamento de WDXRF. Os espectros obtidos encontram-se nas figuras 4.3. e 4.4.

A intenção ao usar essas concentrações para Th e Bi foi a de representar o mais próximo possível a concentração desses elementos nos minérios de bismuto-tantalitas brasileiros, onde normalmente o tório está cerca de 100 vezes menos concentrado que o bismuto.

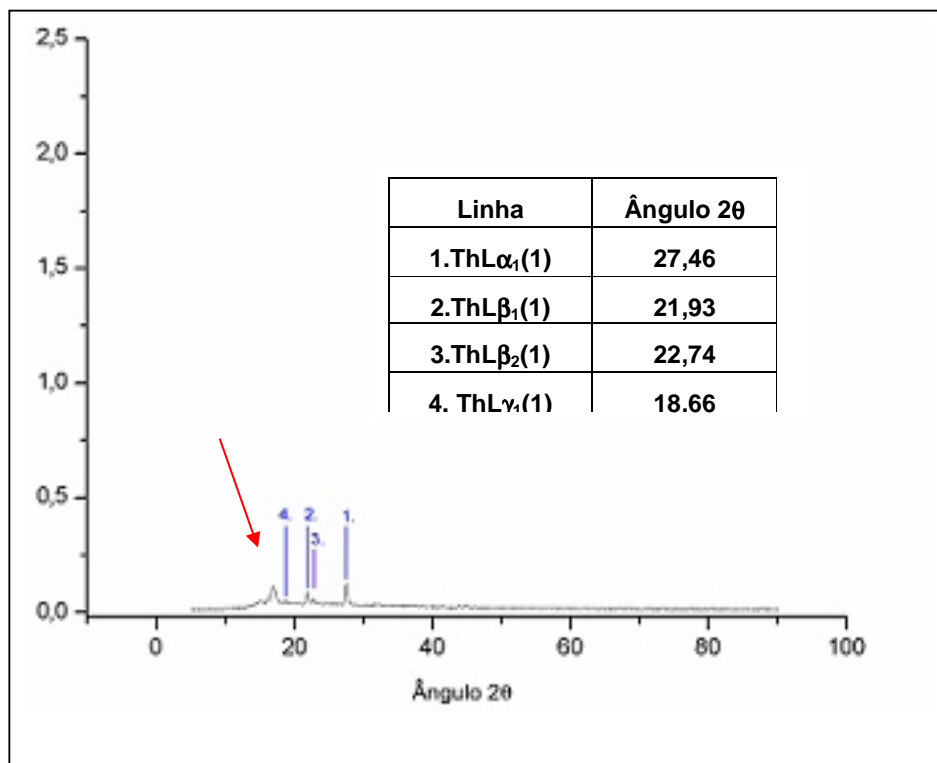


Figura 4.3- Espectro da amostra sintética de tório por WDXRF

As principais linhas analíticas do Th: Lα₁ 1 , Lβ₁1, Lβ₁2 são coincidentes com as linhas analíticas do Bi : Lβ₁ 1 ,Lγ₁ 1, Lγ₂ 1. Apenas uma linha analítica

do tório poderia ser usada na quantificação pela técnica WDXRF, a linha analítica $L\gamma_1$ 1 como demonstra a figura 4.4.

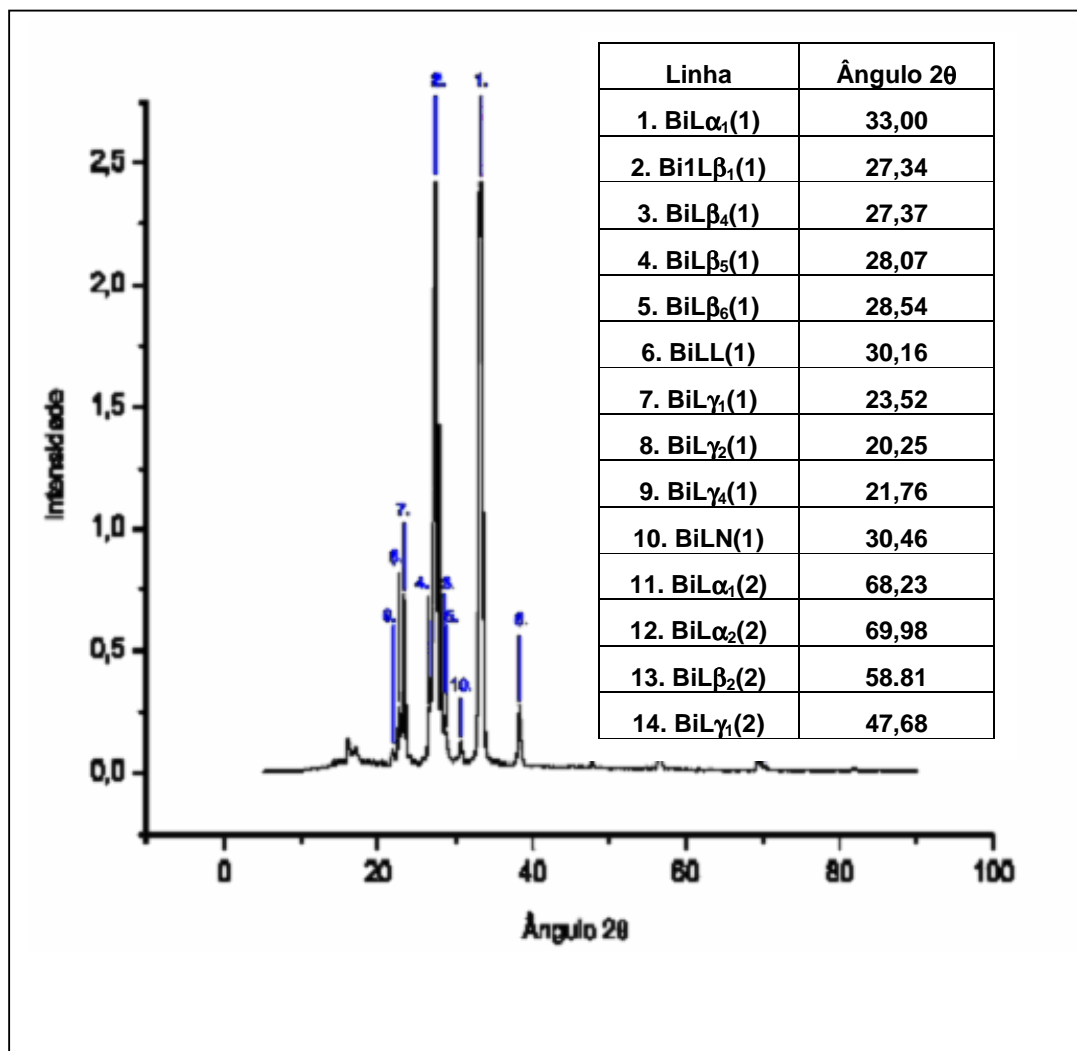


Figura 4.4- Espectro da amostra sintética de Bismuto por WDXRF

4.2.2 Nióbio em bismuto – tantalitas

Para a conclusão desse estudo sobre a possibilidade de determinar o Th através da técnica de WDXRF, preparou-se uma solução de Nb com

concentração final de $2,00 \text{ g L}^{-1}$ de Nb em meio de HNO_3 5%. Dessa solução foram pipetados 200 μl para uma “panqueca” que após secagem em lâmpada foi coberta com “mylar®” e levada para análise por WDXRF onde foi feita uma varredura do seu espectro de reflexão a fim de identificarmos as linhas analíticas do Nb que estariam próximas as linhas do Th.

Na figura 4.5 é apresentado o espectro de varredura da amostra padrão de Nb. Pode ser percebido que a linha $\text{K}\beta_1$ do Nb cujo ângulo de incidência é $19,01^\circ$ ocorre muito próxima da única linha analítica do Th que poderia ser usada para uma quantificação segura no caso da bismuto tantalita.

A linha analítica do Th que não coincide com nenhuma outra do Bi é a $\text{L}\gamma_1$ 1 que ocorre no ângulo de $18,66^\circ$, extremamente próxima a linha $\text{K}\beta_1$ do nióbio. Portanto, considerando que o Th encontra-se em concentração menor que Bi e Nb no minério de bismuto tantalita, não é recomendável sua determinação pela técnica de WDXRF.

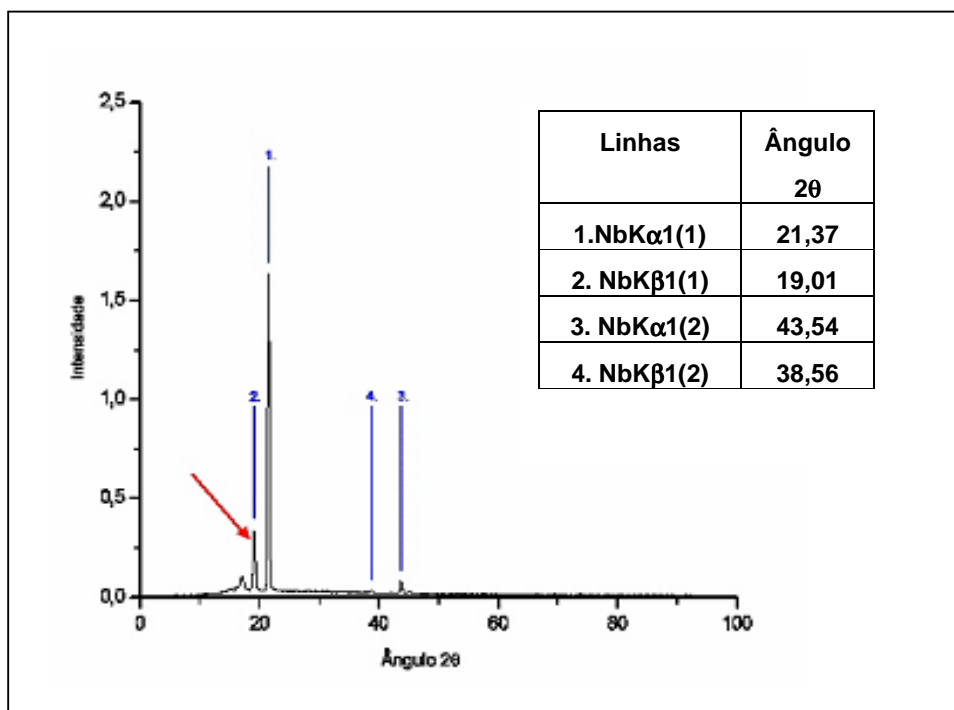


Fig. 4.5 - Espectro da amostra sintética de nióbio por WDXRF

4.2.3 Urânio

Procedimento semelhante ao anterior foi efetuado com objetivo de destacar a influência do urânio nas linhas de reflexão do tório. A solução de referência do urânio foi preparada a partir de um padrão Merck 2,00 g L⁻¹ em meio de HNO₃ 1,0 mol L⁻¹. Como a interferência do urânio na determinação do tório é diferente daquela devida ao bismuto, foram preparadas 4 soluções com mistura dos dois padrões de referência produzidos. O padrão de tório utilizado para essas adições foi o mesmo utilizado anteriormente para a curva de calibração do tório por WDXRF.

As concentrações finais de U e Th em cada ponto analisado nesse experimento encontram-se na tabela 4.1.

Tabela 4.0 – Concentração das soluções de urânio e tório, utilizadas nos experimentos em WDXRF

Amostra	Th g L ⁻¹	U g L ⁻¹
1	0,4	0,0
2	0,4	0,2
3	0,4	0,4
4	0,4	1,6

Cada amostra foi obtida por 200µl de solução, pipetados e transferidos para “panquecas” de papel de filtro. Após secagem completa em lâmpada 500W de potência, cobriu-se cada panqueca com filme “mylar[®]”, levando-se em seguida as mesmas para medição de impulsos por segundo, da radiação refletida, em equipamento de WDXRF. As figuras 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 mostram os resultados obtidos.

Nota-se claramente que a medida que a concentração de U aumenta nas amostras a resposta obtida em impulsos para Th diminui, apesar da concentração de Th ser exatamente a mesma em todas as amostras analisadas nesse experimento.

O experimento demonstrou uma intensificação na absorção sobre as principais linhas analíticas do Th: $L\alpha_1$, $L\beta_1$, $L\beta_2$ todas muito próximas as linhas analíticas do U. Comprova-se então que, a presença de urânio pode comprometer a quantificação do tório pela técnica direta de WDXRF.

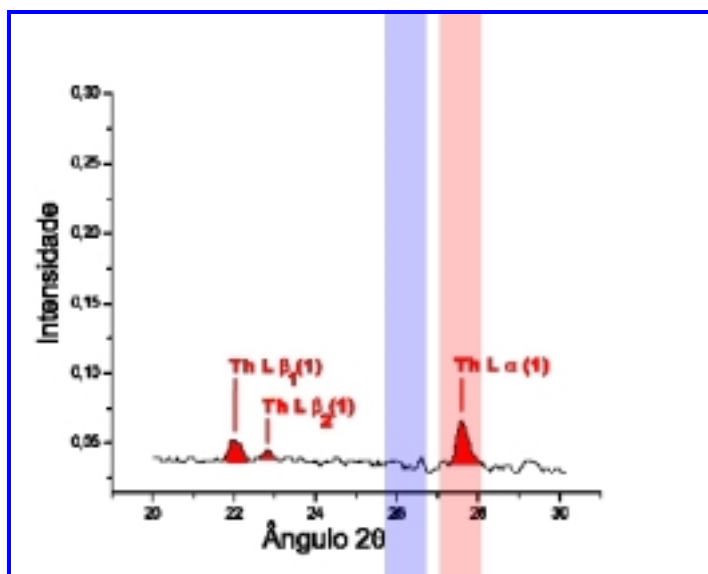


Figura 4.6- Espectro do amostra 1($Th = 0,4\ g.L^{-1}$ e $U = 0,0\ g.L^{-1}$)

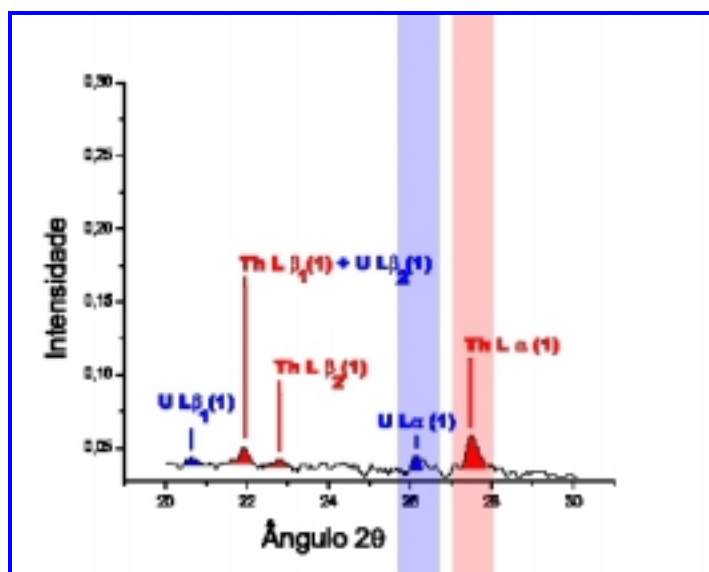


Figura 4.7- Espectro do amostra 2 ($Th = 0,4\ g.L^{-1}$ e $U = 0,2\ g.L^{-1}$)

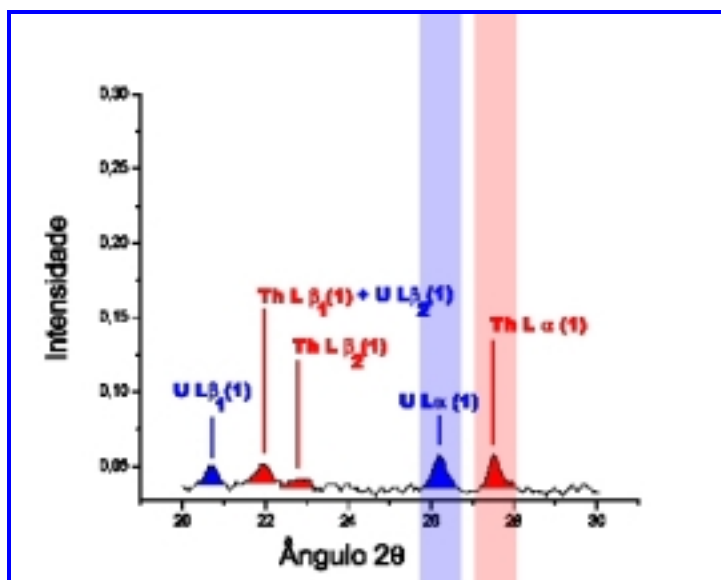


Figura 4.8 - Espectro do amostra 3 ($Th = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$ e $U = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$)

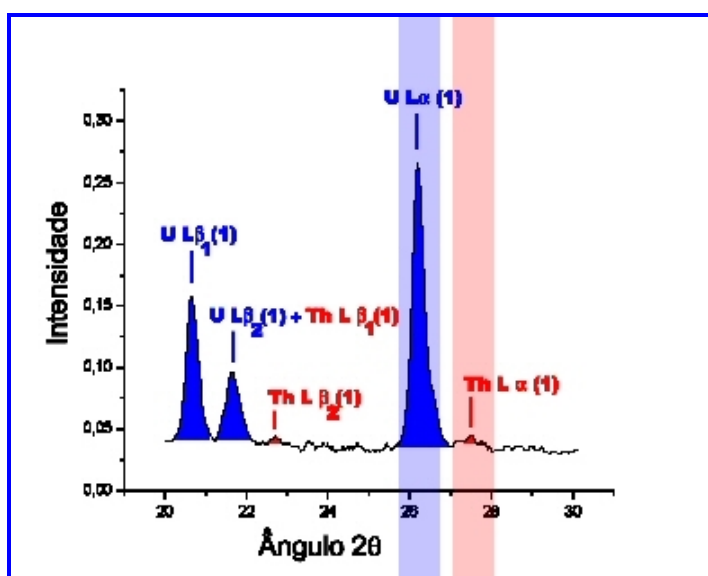


Figura 4.9 - Espectro do amostra 4 ($Th = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$ e $U = 1,6 \text{ g.L}^{-1}$)

4.3 Metodologia proposta

Após todos os ensaios por fluorescência relatados, trataremos, a seguir dos experimentos relativos a aplicação do novo método proposto.

Cada minério analisado foi devidamente pulverizado em moinho de disco da marca Herzog em granulometria < 100 mesh, e homogeneizados por 2 minutos.

4.3.1 Abertura dos minérios

Esta foi a primeira fase para se alcançar o objetivo proposto. Estudando-se o fundente, sua relação com a amostra, quais elementos permanecem na fase líquida e quais na fase sólida após a retomada em meio ácido.

Vários sais podem funcionar como fundentes em abertura de sólidos. Normalmente, a escolha recai sobre aquele que proporcionará o melhor meio no qual os trabalhos de análise prosseguirão.

Após a realização de pesquisas bibliográficas buscando as melhores condições de uma metodologia analítica para tório nos minérios fiscalizados pela CNEN, chegou-se a uma proposta bem simples, porém promissora no sentido de que possa ser aplicada a praticamente todos os minérios brasileiros que contém tório.

A abertura escolhida foi a fusão com fluoreto ácido de potássio e fluoreto ácido (bifluoreto) de amônio, com retomada em HF concentrado a 40%.

A presença de bifluoreto de amônio permite a fusão iniciar em temperatura mais baixa, elimina muito da presença de silício pela formação de fumos brancos voláteis (SiF_4). O bifluoreto de potássio é o fundente, quando

aquecido a temperatura de 900°C se funde fornecendo energia suficiente para romper ligações mais estáveis como as dos óxidos presentes nos minérios. A escolha do ácido fluorídrico para retomada da solução foi baseada no fato do fluoreto de tório ser insolúvel em meio HF concentrado a 40%, enquanto os fluoretos de urânio, zircônio e ferro são absolutamente solúveis, promovendo assim uma imediata separação do tório desses elementos. Contudo, permanecem precipitados: titânio, nióbio, tântalo como fluortitanatos de potássio, fluorniobatos de potássio e fluortantalatos de potássio respectivamente; e alguns outros de menor importância.

O princípio utilizado na abertura do minério é completamente contrário ao do método francês, que solubiliza o tório e o urânio com ácido nítrico na retomada da etapa de abertura. Neste estudo, porém, junto com o precipitado de tório estarão as terras raras também como fluoretos insolúveis. A fase líquida é separada dos fluoretos precipitados por centrifugação.

A melhor relação da mistura bifluoreto de amônio e bifluoreto de potássio, para fundir totalmente 0,5 g de todos os minérios estudados foi escolhida a partir das experiências realizadas e resumidas na tabela 4.2

Tabela 4.1 – Relação das massas de bifluoretos para fusão de 0,5g dos minérios estudados

Relação NH_4HF_2 / KHF_2 (g)	RESULTADO
5/0	não abre: tantalitas, columbitas, torianitas, anatásio, apatitas, pirocloro
5/2,5	abre parcialmente tantalitas columbitas
5/5	abre totalmente pirocloro, apatita, ilmenita
8/5	abre totalmente todos os minérios
8/8	abre totalmente todos os minérios

Então, a relação NH_4HF_2 / KHF_2 escolhida a partir destas experiências foi a de 8,0 g de bifluoreto de amônio para 5,0 g de bifluoreto de potássio, para abrir 0,5 g de minério. Após a pesagem do minério para cadinho de platina e a adição da mistura de fundentes o cadinho foi aquecido suavemente em placa de aquecimento até total despreendimento de fumos brancos. Quando todo o conteúdo do cadinho secou, foi levado ao maçarico, à temperatura de aproximadamente 900°C, por 5 minutos até completa fusão do material, como ilustrado na figura 4.10.

A retomada com HF foi feita adicionando-se ao material fundido 20,0 mL de HF concentrado à 40% aquecendo durante 5 minutos.



Figura 4.10 – Fotografia do cadinho de platina ao rubro, contendo o minério e a mistura de fundentes

4.3.2 Primeira etapa de separação - centrifugação

Transferiu-se todo o conteúdo do cadinho para tubo de centrífuga. Após centrifugação por 3 minutos em alta rotação observou-se a presença de precipitado de fluoretos insolúveis no fundo do tubo (figura 4.11). Descartou-se a solução sobrenadante, lavando-se o precipitado com 10,0 ml de HF 1 mol L⁻¹ e centrifugou-se novamente por mais 3 minutos em 4000 rotações/minuto. Foi repetido o procedimento de lavagem por mais 3 vezes. Com a centrifugação e a lavagem em HF do material fundido, foram eliminados alguns íons interferentes no procedimentos de determinação colorimétrica do tório, como: urânio, zircônio e ferro. O líquido sobrenadante recolhido nas etapas de solubilização e lavagens foi analisado por WDXRF onde ficou comprovada a presença dos íons citados e a ausência total de Th.

O precipitado foi levado para a etapa de extração por solventes.



Figura 4.11 Tubo de centrifuga contendo os fluoretos insolúveis de Th e terras raras após o processo de centrifugação. No líquido sobrenadante, fluoretos solúveis.

4.3.3 Segunda separação - extração por solvente

A técnica de separação por extração com solventes ou extração líquido-líquido é usada para isolar uma substância dissolvida em uma fase aquosa por contato com um solvente orgânico imiscível com esta fase aquosa, como foi explicado no capítulo 3.

O precipitado de fluoretos insolúveis foi transferido para um becher usando 20,0 mL de solução “salting out” de nitrato de alumínio $9,0 \text{ mol L}^{-1}$, aquecido levemente em placa de aquecimento para dissolução dos sais e resfriado a temperatura ambiente.

O tório reage facilmente com o ion nitrato passando de fluoreto para nitrato de tório enquanto o nitrato de alumínio compete com ele pelas moléculas de água. O nitrato de alumínio cristaliza com 6 moléculas de água, nestas condições o nitrato de tório se torna mais solúvel no solvente e é facilmente extraído para a fase orgânica.

Transferiu-se todo o conteúdo do becher para um funil de separação,

com capacidade de 125,0 mL, em seguida adicionou-se 20,0 mL de óxido de mesitilo puro. O funil foi colocado no homogeneizador e foi agitado durante 3 minutos no nível quatro (180 ciclos / minuto). (figura 4.12)

Em seguida, transferiu-se a fase aquosa para outro funil contendo mais 20,0 mL de óxido de mesitilo, agitando-se novamente por mais 3 minutos no nível 4.

Nesta etapa, eliminou-se as terras raras, através da extração do tório com o óxido de mesitilo $C_6H_{10}O$; considerando as vantagens que ele oferece ao extrair preferencialmente o tório à terras raras [LEVINE E GRIMALDI, 1954]. As terras raras possuem maior afinidade com o íon fluoreto, não são extraídas para a fase orgânica.

A fase aquosa foi descartada e juntou-se as duas fases orgânicas ao primeiro funil. Adicionou-se 20,0 mL de água bidestilada ao funil agitando-se no nível 4 por mais 5 minutos no homogeneizador. Por decantação, a fase aquosa foi separada e recolhida em becher onde o volume foi evaporado até a secura para eliminar vestígios da fase orgânica. Retomou-se em 4,0 mL de HCl 3,0 mol L^{-1} transferindo-se, em seguida, para balão de 50,0 mL, ou mesmo 100,0 mL com água bidestilada, de acordo com a concentração de tório na amostra. Deu-se prosseguimento as diluições, adicionando ao volume final as mesmas condições da curva de calibração, ou seja, as seguintes concentrações finais: 0,24 mol L^{-1} de HCl; 0,36% de ácido L-tartárico e 0,01% de thorin.

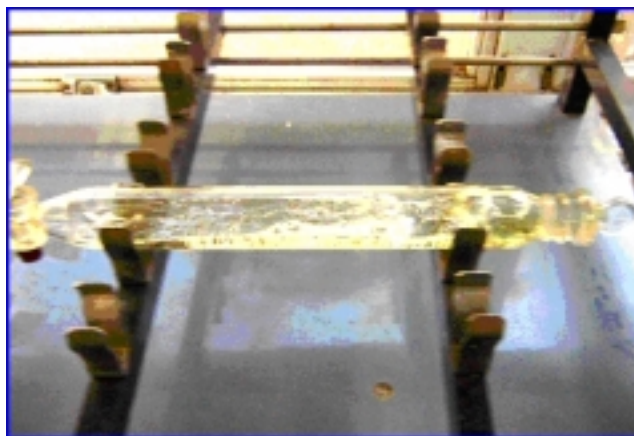


Figura 4.12 – Fotografia do homogeneizador da marca Elka modelo SM usado no processo de extração do nitrato de tório pelo óxido de mesitilo

4.3.4 – Quantificação

Na determinação quantitativa do tório por espectrofotometria utilizou-se como agente cromogênico o thorin, cuja seletividade já foi destacada na tabela 2.4. A absorvância foi medida em 545 nm.

Segundo Kuznetzov, além de muito sensível para tório, o thorin não forma complexos coloridos em meio clorídrico com as terras raras, isso só acontece quando elas estão presentes em altíssimas concentrações no minério. Como na etapa de extração, as terras raras não são extraídas pelo óxido de mesitilo, essa probabilidade não foi considerada.

Apesar dos muitos elementos interferentes como: U, Fe, Bi, Ta, Nb, Zr e terras raras estarem presentes nos minérios que foram testados neste trabalho, comprovou-se por análises semi-quantitativa de WDXRF realizadas em: porções do líquido sobrenadante da centrifugação, porções do próprio precipitado de ThF_4 e também nas frações de cada etapa da extração com óxido de mesitilo que as etapas de abertura e purificação citadas anteriormente,

eliminaram boa parte deles e praticamente 100%, dos elementos que mais comprometem a dosagem do tório por espectrofotometria com o thorin: U , Zr e Terras Raras.

4.3 - Curva Analítica

A elaboração da curva analítica obedeceu ao seguinte procedimento: A solução padrão de tório foi preparada a partir de solução padrão Merck mencionada anteriormente. Transferiu-se 10,0 mL do padrão de tório para cadinho de platina previamente tarado a peso constante. Evaporou-se, em placa de aquecimento até total secura levando-se em seguida ao forno aquecido a 1000°C por 30 minutos. Pesou-se o óxido obtido calculando-se, então a massa de Th^{4+} pela relação $\text{Th}/\text{ThO}_2 = 0,879$. Tendo conhecida a massa de tório por mililitro do padrão, diluiu-se uma alíquota de 40,0 mL do padrão de tório a 1000,0 mL em água bidestilada. Desta diluição transferiu-se 10,0 mL para um balão de 100,0 mL completando-se o volume com água bidestilada. Esta última solução com exatamente $23,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ de tório foi usada para o estabelecimento da curva analítica.

Em seis balões de 25,0 mL, foram colocados respectivamente 0,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 mL de solução padrão de tório. Adicionou-se em cada balão 2,0 mL de HCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$, 1 mL de solução de ácido L- tartárico 9%, e 2,5 mL de solução aquosa de thorin 0,1%. Completou-se os volumes com água bidestilada. A figura 4.13 mostra, as cores do complexo formado e do branco de reagentes.

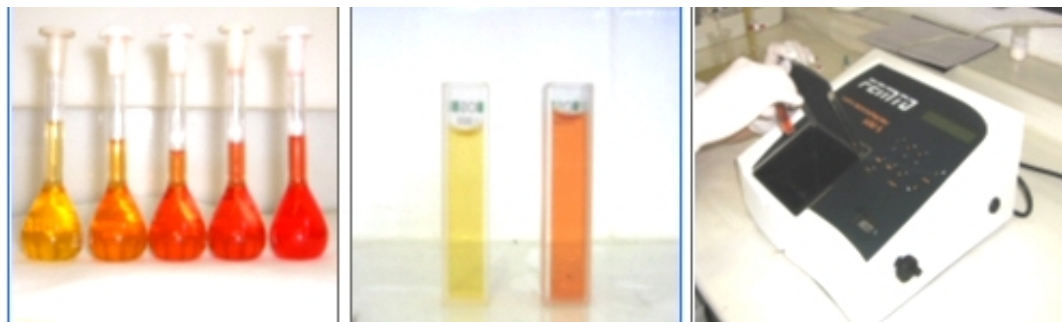


Figura 4.13 – Formação do complexo tório-thorin e procedimento para leitura da absorvância das soluções contendo o complexo em diferentes concentrações.

A determinação espectrofotométrica de tório com thorin foi realizada no comprimento de onda de 545 nm utilizando cubetas de 1 cm de percurso óptico.

Os valores de absorvância foram colocados em gráfico contra a concentração de tório. A figura 4.14 mostra os resultados obtidos.

Realizou-se um estudo da estabilidade do complexo com o objetivo de estabelecer o tempo mínimo e máximo para a leitura das amostras. Para tanto foram feitas medidas consecutivas da absorvância de cada ponto da curva analítica em intervalos de tempo regulares. O estudo concluiu que a leitura da absorvância deve ser realizada entre 15 e 100 minutos, após o preparo das soluções, não se observando variação nos valores de absorvância.

O gráfico apresentado na figura 4.15 mostra o estudo realizado no ponto médio da curva analítica.

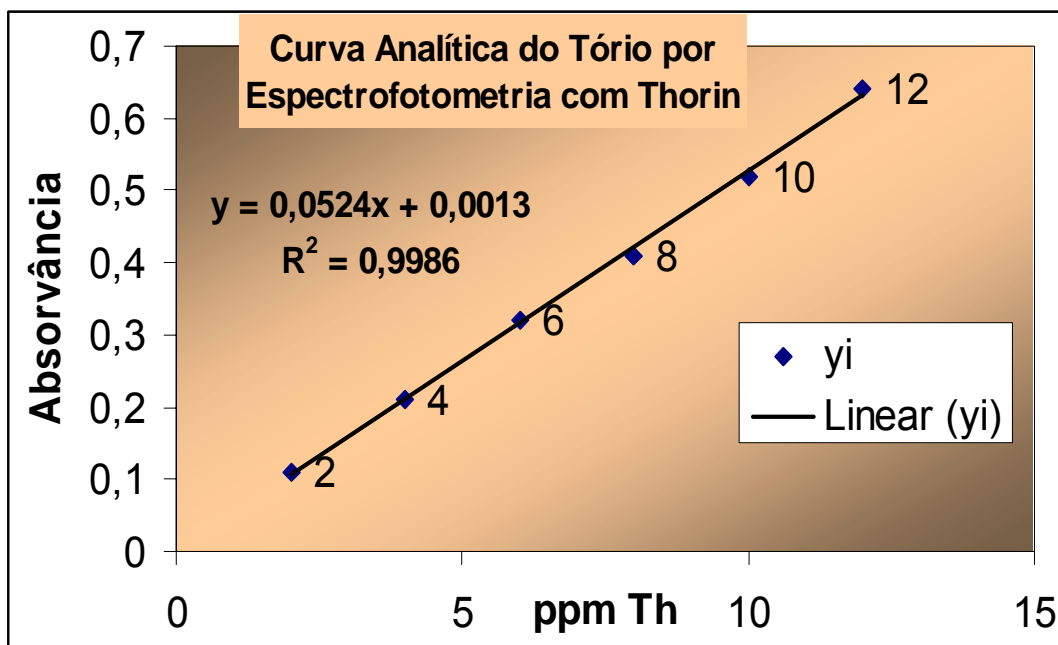


Figura 4.14 - Curva analítica para o tório, como Th^4 em 545 nm, por espectrofotometria.

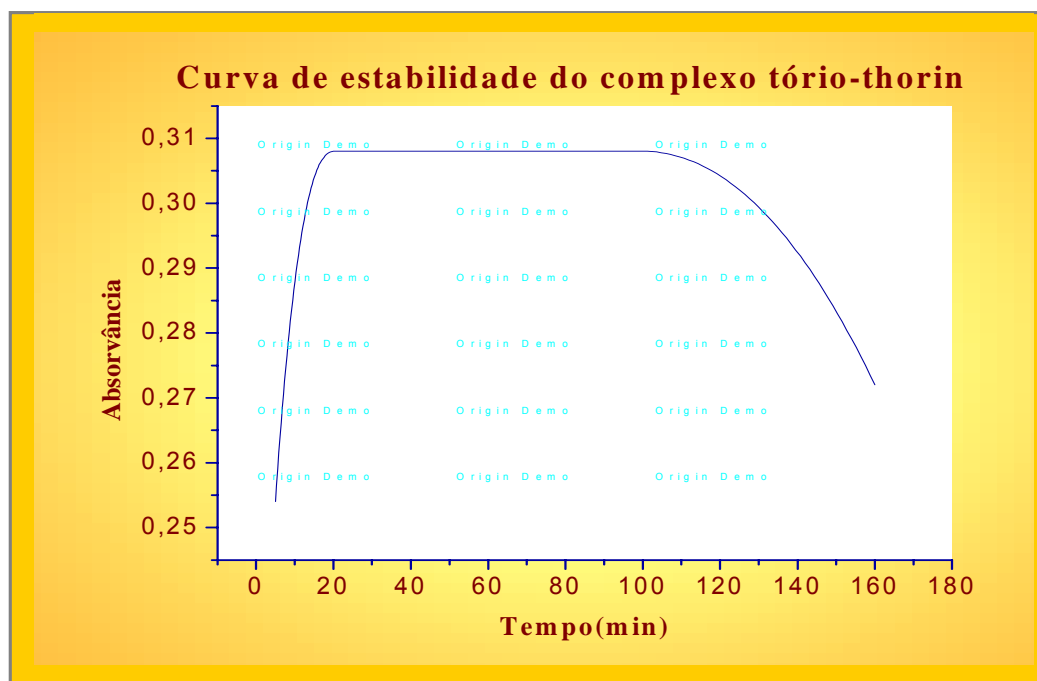


Figura 4.15 - Estudo da estabilidade da curva analítica do complexo tório-thorin por espectrofotometria em 545nm.

4.5 Resumo do novo método

- Pesar de 0,5 g de amostra em balança analítica e transferir a massa para cadinho de platina.
- Adicionar ao cadinho de platina 5,0 g de bifluoreto de potássio e 8,0 g de bifluoreto de amônio, misturando estes sais com a amostra.
- Aquecer em placa elétrica até total despreendimento de fumos brancos (SiF_4).
- Levar ao bico de gás pressurizado, em temperatura aproximada de 900°C até fusão completa do material.
- Após o resfriamento do cadinho, adicionar 20,0 mL de HF concentrado a 40%, aquecendo por 5 minutos.
- Transferir todo o conteúdo para tubo plástico de centrifuga e centrifugar por 3 minutos a 4000 rpm
- Descartar a solução sobrenadante. Lavar o precipitado de fluoretos insolúveis com 10,0 mL de solução diluída de HF $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Centrifugar novamente por 3 minutos a 4000 rpm.
- Repetir a operação de lavagem do precipitado por mais 2 vezes centrifugando em seguida por 3 minutos a 4000 rpm.
- Transferir o precipitado para um becher de teflon utilizando 20,0 mL de solução “salting out” aquecendo em placa elétrica a 60°C por 5 minutos.
- Resfriar a temperatura ambiente e transferir todo o conteúdo para funil de extração de 125 mL.
- Adicionar 20,0 mL de óxido de mesitilo ao funil e levar para agitação em homogeneizador por 3 minutos na velocidade de 180 ciclos por minuto.

- Após a decantação, transferir a fase aquosa para outro funil de extração contendo mais 20,0 mL de óxido de mesitilo e repetir a etapa de extração anterior.
- Após decantação, descartar a fase aquosa e juntar as duas fases orgânicas em um só funil.
- Reextrair o Th da fase orgânica com 20,0 mL de água bidestilada.
- Após a decantação, transferir a fase aquosa para balão volumétrico de 50,0 mL e completar o volume com água bidestilada.
- Retirar alíquota para espectrofotometria mantendo no volume final as seguintes concentrações:

0,24 mol L⁻¹ de HCl

0,36% de ácido tartárico

0,01% de thorin

Aguardar 15 minutos para fazer as leituras em 545 nm utilizando cubetas de 1 cm de percurso ótico.

CAPÍTULO 5

TRATAMENTO ESTATÍSTICO

O teste t emparelhado foi empregado para verificar a exeqüibilidade do novo método. Duas etapas do procedimento são essenciais para esta verificação: a curva analítica e a determinação do tório em padrões internacionais pelos dois procedimentos básicos: o francês, que faz parte do seu protocolo de procedimentos analíticos na área nuclear, e o método com as modificações introduzidas.

5.1 – Parâmetros da curva analítica tório-thorin

Trabalhou-se, como já descrito, com material de referência de substância pura. As incertezas nesta fase restringem-se às incertezas na alíquota do padrão, na pesada do óxido e no volume do balão. Foi utilizada vidraria com certificado, cujas incertezas não ultrapassam $\pm 0,1$ mL. A balança analítica empregada tem certificado para $\pm 0,1$ mg. Deste modo, acreditou-se que as incertezas combinadas não ultrapassariam as incertezas da própria medição do parâmetro absorvância.

Existem quatro principais fontes de incerteza [GUIA EURACHEM/CITAC; 2002] a se considerar para se chegar a uma incerteza associada à concentração estimada (x) em uma curva analítica:

1º variações aleatórias na medição de y , afetando tanto as respostas de referência y_i quanto as respostas medidas y_{obs} .

2º efeitos aleatórios resultando em erros nos valores de referência designados x_i .

3º valores de x_i e y_i podem estar sujeitos a um deslocamento constante, desconhecido, surgido quando da obtenção dos valores de x , por exemplo, por diluição serial de uma solução concentrada.

4º presunção de linearidade, que pode não ser válida.

Destas, a mais significativa na prática é a primeira. Para que estejam sob controle, a partir dos dados da calibração, calcula-se o intervalo de confiança dos coeficientes. A tabela 5 mostra os coeficientes da reta obtida e os intervalos de confiança em análise estatística desenvolvida no “Excel”. Observa-se o estreito intervalo para o coeficiente angular e um intervalo bem maior para o coeficiente linear.

Tabela 5.0 – Resultados fornecidos pelo programa computacional “Excel” para os dados da curva analítica tório-thorin em 545 nm.

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>
Regression	1	0,192412857	0,192413	2845,542	7,393E-07
Residual	4	0,000270476	6,76E-05		
Total	5	0,192683333			

	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error %</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>
Intercept	0,001333333	0,007655271	0,174172	0,87019	-0,0199212	0,0225878
X Variable 1	0,052428571	0,000982846	53,34362	7,39E-07	0,0496997	0,0551574

RESIDUAL OUTPUT

<i>Observation</i>	<i>Absorbance Y</i>	<i>Residuals</i>
1	0,106190476	0,003809524
2	0,211047619	-0,001047619
3	0,315904762	0,004095238
4	0,420761905	-0,010761905
5	0,525619048	-0,005619048

5.2 – Desempenho do novo procedimento analítico

Este é um momento crucial do trabalho. É desejado comparar um procedimento que só é utilizado para minérios de fosfatos, como a monazita, com um método mais robusto que, pretende-se, sirva para todos os minerais.

Além do que, propõe-se reduzir de dois dias de trabalho por no máximo 3 horas de desenvolvimento analítico.

Acrescente-se que, ao mesmo tempo em que se desenvolvia este procedimento para tório, era desenvolvido um procedimento para determinação de urânio em laboratório ao lado; e com a mesma premissa já aqui discutida: tempo e eficiência. Os padrões minerais existentes na CNEN ou no IEN, com certificado da Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA), sempre privilegiaram o urânio, porém, nem todos possuíam tório em sua composição. Por esse motivo dividiu-se em duas partes o propósito deste item: primeiro comparar os dois métodos determinando-se o teor de tório em monazitas certificadas; segundo, com auxílio de amostras certificadas, da AIEA ou não, avaliar o desempenho do método a ser proposto. Ao mesmo tempo, iniciar estudos para criar padrões internos dos minérios brasileiros, através de exaustivas análises dos mesmos na determinação do teor de tório.

5.2.1 - Comparação dos Resultados entre os Métodos.

O teste t emparelhado foi aplicado inicialmente para a mesma amostra na qual foram empregados os dois métodos. A amostra denominada OKA-2 da Canmet tinha o teor certificado (em % de Th) de $2,893 \pm 0,058$. Cópia do certificado é mostrada no APÊNDICE 1.

O material foi colocado no moinho de disco marca Herzog onde foi pulverizado em granulometria <100 mesh, e homogeneizado, por 2 minutos. Em seguida foi acondicionado em frasco plástico, de onde foram retiradas oito pesagens, de 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0 gramas, para determinação do tório por cada um dos dois métodos.

Oito resultados foram obtidos dessas pesagens para cada método, dos quais sete resultados de cada método foram utilizados na tabela 5.1, a seguir.

Tabela 5.1 – Resultado obtido no “Excel” com o teste t emparelhado para os resultados obtidos pelos dois métodos em estudo comparativo da amostra OKA-2.

Pesagens	0,3g	0,5g	0,6g	0,7g	0,8g	0,9g	1,0g
Método CETAMA	2,685	2,701	2,833	2,708	2,926	3,054	2,942
Método Proposto	2,665	2,789	2,799	2,857	3,025	2,9	2,883

t-Test: Paired Two Sample for Means

	<i>Variable</i>	<i>Variable</i>
	<i>1</i>	<i>2</i>
Mean	2,83557	2,84543
Variance	0,02071	0,01244
Observations	7	7
Pearson Correlation	0,68061	
Hypothesized	Mean	
Difference	0	
df	6	
t Stat	-0,2453	
P(T<=t) one-tail	0,4072	
t Critical one-tail	1,94318	
P(T<=t) two-tail	0,8144	
t Critical two-tail	2,44691	

Neste teste, quando o módulo de t estatístico (t calculado a partir dos dados de entrada) é menor do que o t crítico (t da tabela) significa que não há

diferenças estatísticas entre os métodos, nos valores das pesadas empregados, isto é, entre 0,3 e 1,0 g de amostra. Usualmente emprega-se 0,5 g. Observe-se que se a situação fosse unilateral, isto é, se somente um dos extremos da distribuição interessasse, o teste teria resultado negativo.

5.2.2 – Estudo do método proposto em materiais referenciados e/ou primários

De acordo com a “ISO Guide 30” de 1992, (ISO Guide 30 1992, Terms and definitions used in connection with reference materials), um padrão primário é aquele designado ou amplamente reconhecido como tendo as mais elevadas qualidades metrológicas e cujo valor é aceito sem referência a outros padrões; um padrão secundário possui valor estabelecido por comparação com um valor primário. Um padrão de referência é aquele usado rotineiramente para calibrar ou conferir valores, medindo instrumentos ou materiais de referência. Material de referência certificado, é aquele, cujas propriedades são certificadas por um procedimento exato com a finalidade de ser determinado o valor para o qual é certificado acompanhado da incerteza a um determinado nível de confiança.

Assim, novos testes foram realizados com padrões certificados e com amostras padrões primárias, comparando-se os valores certificados tidos como valores verdadeiros, que podem ser chamados de valores fixos, com os obtidos pelo procedimento proposto. Para que os resultados sejam considerados iguais estatisticamente é necessário que o valor t (de student) seja inferior ao t crítico da tabela. As tabelas 5.2 a 5.6. mostram os resultados obtidos.

*Tabela 5.2 – Teste estatístico comparando o valor fixo do padrão OKA – 2 da Canmet
(2,893 ± 0,058 em % Th) com os valores obtidos pelo método proposto (2,845 ± 0,103).*

OKA-2	Resultados		
2,893	2,665	t-Test: Two-Sample Assuming Unequal Variances	
2,893	2,789		
		<i>Variable</i>	<i>Variable</i>
		<i>1</i>	<i>2</i>
2,893	2,799	Mean	2,893
2,893	2,857	Variance	0
2,893	3,025	Observations	7
2,893	2,900	Hypothesized	Mean
2,893	2,883	Difference	0
		df	6
	0,103	t Stat	1,128278
IC=	±0,103	P(T<=t) one-tail	0,151144
		t Critical one-tail	1,943181
		P(T<=t) two-tail	0,302288
		t Critical two-tail	2,446914

Tabela 5.3 – Teste estatístico comparando o valor fixo do padrão BCS-CRM 388 do “Bureau of Analysed Samples LTD”, zircão, ($0,018 \pm 0,0005$ em % Th) com os valores obtidos pelo método proposto ($0,017 \pm 0,002$).

BCS-CRM				
388	Resultados			
0,018	0,016	t-Test: Two-Sample Assuming Unequal Variances		
0,018	0,015			
			Variable	Variable
			1	2
0,018	0,019			
0,018	0,018	Mean	0,018	0,017143
0,018	0,020	Variance	0	3,81E-06
0,018	0,015	Observations	7	7
		Hypothesized	Mean	
0,018	0,017	Difference	0	
		df	6	
	0,002	t Stat	1,161895	
IC=	$\pm 0,002$	P(T<=t) one-tail	0,144702	
		t Critical one-tail	1,943181	
		P(T<=t) two-tail	0,289403	
		t Critical two-tail	2,446914	

Tabela 5.4 – Teste estatístico comparando o valor fixo do padrão secundário, interno, do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN), columbita ($0,233 \pm 0,067$ em % Th) com os valores obtidos pelo método proposto ($0,243 \pm 0,015$).

Columbita	Resultados			
0,233	0,259	t-Test: Two-Sample Assuming Unequal Variances		
0,233	0,257			
			<i>Variable</i>	<i>Variable</i>
			<i>1</i>	<i>2</i>
0,233	0,224			
0,233	0,218	Mean	0,233	0,243
0,233	0,240	Variance	0	0,000265
0,233	0,251	Observations	7	7
		Hypothesized	Mean	
0,233	0,252	Difference	0	
		df	6	
	0,015	t Stat	1,624251	
IC=	$\pm 0,015$	P(T<=t) one-tail	0,077724	
		t Critical one-tail	1,943181	
		P(T<=t) two-tail	0,155448	
		t Critical two-tail	2,446914	

Tabela 5.5 – Teste estatístico comparando o valor fixo do padrão secundário, interno, do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN), tantalita ,($0,109 \pm 0,032$ em % Th) com os valores obtidos pelo método proposto ($0,100 \pm 0,016$).

Tantalita	Resultados			
0,109	0,081	t-Test: Two-Sample Assuming Unequal Variances		
0,109	0,095			
			<i>Variable</i>	<i>Variable</i>
0,109	0,082		1	2
0,109	0,110	Mean	0,109	0,099714
0,109	0,088	Variance	0	0,000309
0,109	0,124	Observations	7	7
		Hypothesized	Mean	
0,109	0,118	Difference	0	
		df	6	
	0,016	t Stat	1,397823	
IC=	$\pm 0,016$	P(T<=t) one-tail	0,105831	
		t Critical one-tail	1,943181	
		P(T<=t) two-tail	0,211662	
		t Critical two-tail	2,446914	

Tabela 5.6 – Teste estatístico comparando o valor fixo do padrão secundário, interno, do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN), pirocloro, ($0,835 \pm 0,092$ em % Th) com os valores obtidos pelo método proposto ($0,815 \pm 0,070$)

Pirocloro	Resultados			
0,835	0,758	t-Test: Two-Sample Assuming Unequal Variances		
0,835	0,786			
			<i>Variable</i>	<i>Variable</i>
			<i>1</i>	<i>2</i>
0,835	0,900			
0,835	0,912	Mean	0,835	0,815
0,835	0,729	Variance	1,48E-16	0,005778
0,835	0,753	Observations	7	7
		Hypothesized	Mean	
0,835	0,867	Difference	0	
		df	6	
	0,070	t Stat	0,69613	
IC=	$\pm 0,070$	P(T<=t) one-tail	0,256199	
		t Critical one-tail	1,943181	
		P(T<=t) two-tail	0,512397	
		t Critical two-tail	2,446914	

5.7 Tabela de resultados da amostra OKA-2 oriundos de massas diferentes e obtidos pelos dois métodos

Pesagens	0,3g	0,5g	0,6g	0,7g	0,8g	0,9g	1,0g	média	t student
Método CETAMA	2,685	2,701	2,833	2,708	2,926	3,054	2,942	2,83557	t _{tabelado} -0,2453
Método Proposto	2,665	2,789	2,799	2,857	3,025	2,900	2,883	2,84543	t _{critico} 2,44691

5.8 Tabela de resultados de todos os padrões analisados

Padrão Mineral	Monazita OKA-2	Zircão BCS-CRM 388	Columbita CDTN 02	Tantalita CDTN 27	Pirocloro CDTN 63
Valor de referência (certificado)	2,893 ± 0,058 em % Th	0,018 ± 0,0005 em %Th	0,233 ± 0,067 em % Th	0,109 ± 0,032 em % Th	0,835 ± 0,092 em % Th
% Th amostra 1	2,665	0,016	0,259	0,081	0,758
% Th amostra 2	2,789	0,015	0,257	0,095	0,786
% Th amostra 3	2,799	0,019	0,224	0,082	0,900
% Th amostra 4	2,857	0,018	0,218	0,110	0,912
% Th amostra 5	3,025	0,020	0,240	0,088	0,729
% Th amostra 6	2,900	0,015	0,251	0,124	0,753
% Th amostra 7	2,883	0,017	0,252	0,118	0,867
Médias	2,845	0,017	0,243	0,100	0,815
t _{tabelado}	1,128278	1,161895	1,624251	1,397823	0,69613
t _{critico}	2,446914	2,446914	2,446914	2,446914	2,446914

CAPÍTULO 6

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Todas as etapas do processo analítico foram criteriosamente estudadas e avaliadas para possibilitar o estabelecimento de valores limites para a presença dos elementos, interferentes ou não, em cada uma delas evitando, assim, comprometimento na determinação do tório.

Os resultados obtidos com a utilização de padrões minerais de referência para controle das análises executadas foi um dos critérios de avaliação nos procedimentos.

O acompanhamento de cada uma das etapas do processo foi feito por fluorescência de raios X cuja determinação é semi-quantitativa e espectrofotometria molecular, que revela com exatidão se um elemento está presente no material estudado a nível de traços.

Foram feitos todos os testes necessários para estabelecer os parâmetros de estabilidade, sensibilidade, robustez, linearidade e intervalos de confiança da metodologia seguida.

Os resultados obtidos para a curva analítica do tório com thorin trazem bastante confiança. O limite de detecção do método foi calculado com base no limite de confiança superior calculado para o coeficiente linear. Este procedimento é muito mais severo do que estimar 3 desvios padrões das leituras do branco como limite.

Com base na incerteza do coeficiente linear 0,0225878 o limite de detecção é de 0,4 mg L⁻¹ de Th na alíquota do balão a que foi diluída a amostra.

Então, controlando-se o volume do balão de diluição e fixando-se a massa a ser pesada da amostra homogeneizada, pode-se reduzir ao mínimo os efeitos do limite de detecção.

A faixa de quantificação se inicia aí e finda, provavelmente em 12 mg L^{-1} . Isto porque dois resíduos com sinal negativo se sucederam, possivelmente indicando uma tendência de experimentalmente se obter leituras inferiores aos valores sugeridos pela curva analítica. Em verdade isto pode se dever muito mais à redução da eficiência do aparelho empregado, acima dos valores 0,7. Não pode ser esquecido que se trata de uma equação logarítmica.

Em relação ao desempenho da metodologia desenvolvida, o teste estatístico do t emparelhado comparando as médias dos resultados obtidos pelos dois métodos mostrou não haver diferença entre eles com relação a precisão analítica. A modificação na abertura parece ser o fator preponderante na eficiência da marcha proposta. A abertura com bifluoretos, além de evitar resíduos de silicato presente na abertura com ácido perclórico, elimina logo de início o urânio, mantendo-o na fase aquosa. Sua presença não é desejada nas etapas seguintes, pois, como mostrado, o urânio é o mais importante interferente na marcha analítica antiga. Subseqüentemente, a presença do íon fluoreto torna-se importante na etapa da extração, pois não interfere na transformação do tório em nitrato e na conseqüente extração do nitrato de tório, face ao fenômeno “salting out”.

A presença de nióbio e tântalo, em altos teores nos minérios de columbita e tantalita, é descartada na etapa da extração, pois não são extraídos com o óxido de mesitilo.

Quanto às terras raras a indicação é de que no novo procedimento estão

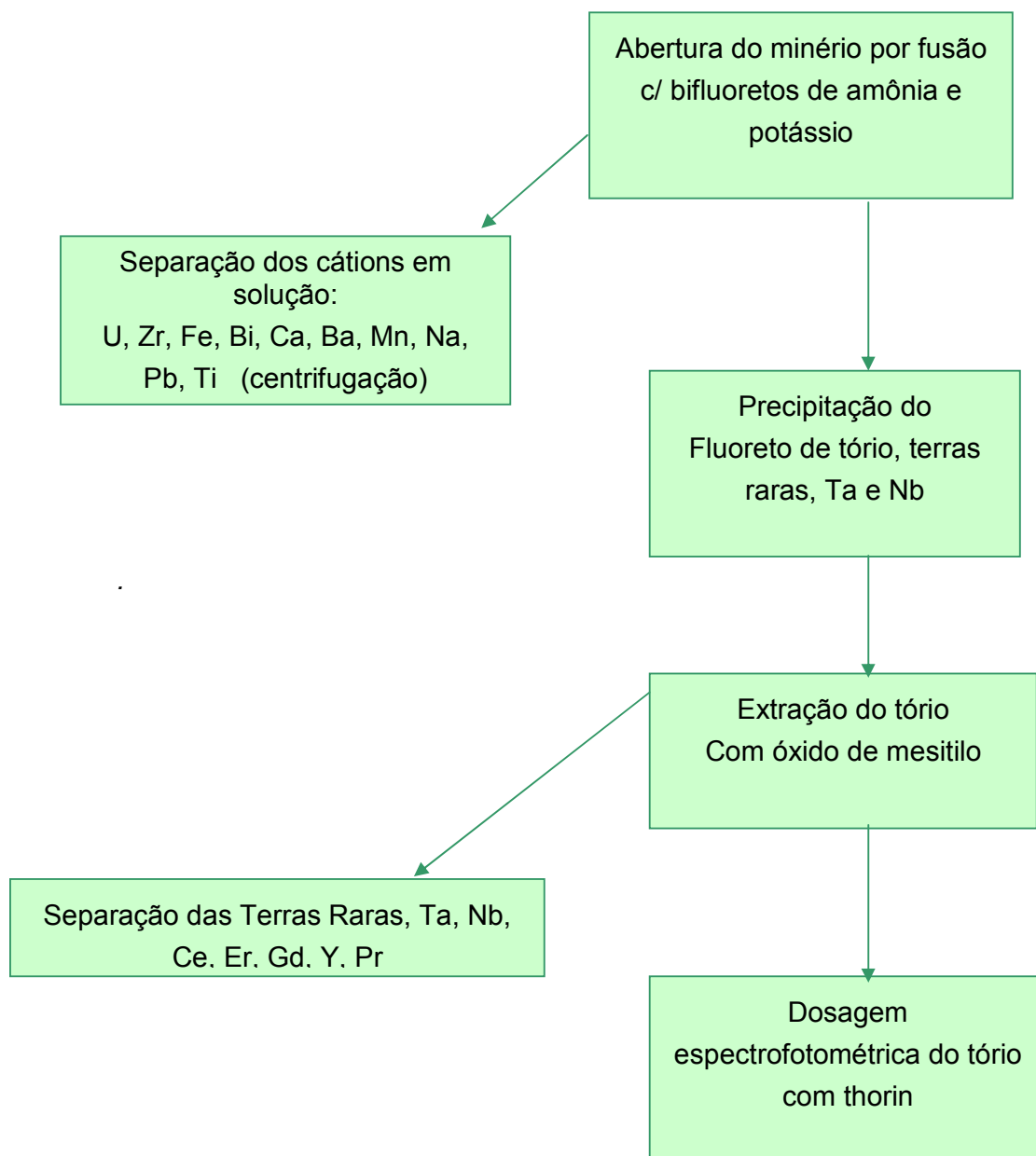
presentes em muito menor quantidade do que em relação ao método do CETAMA em todas as etapas comparadas. Parece que sob forma de fluoretos ou fluoretos com potássio na estrutura salina, não são extraídas como nitrato quando da adição de nitrato de alumínio ao precipitado oriundo da centrifugação. Conseqüentemente, sem os interferentes habituais, foi normal imaginar que a etapa de precipitação do tório como oxalato em meio clorídrico, a mais lenta, não foi mais necessária. A marcha analítica proposta neste trabalho, cuja alteração na abertura e retomada do material fundido, propiciou a eliminação da precipitação do oxalato de tório, ficou comprovada através dos procedimentos estatísticos. Neles, a comprovação de que os valores certificados ou sugeridos, não apresentam diferença estatística ao nível de confiança de 95%, ficou evidenciada.

As amostras dos minérios brasileiros analisados como: columbita, tantalita, pirocloro, anatásio, zirconita, ilmenita e monazita apresentaram elevado teor de tório em relação aos similares do resto do mundo, cujos valores foram obtidos da literatura, como as amostras: da Austrália, da Índia, Canadá e alguns outros países asiáticos. Este fato sugere a importância de um estudo inter-laboratorial dos minérios brasileiros, com a finalidade de obtermos matrizes conhecidas e confiáveis, uma vez que trata-se de minérios com características peculiares.

Durante alguns anos aproximadamente mil amostras de diversos minérios sob fiscalização da CNEN tiveram seus teores de tório determinados pelo setor de análise mineral do IEN e durante a realização deste trabalho uma boa parte delas foi novamente analisada pelo método proposto confirmando os resultados anteriormente obtidos.

No quadro 6 está demonstrado o fluxograma do novo procedimento

Figura 6.0 - Fluxograma do novo procedimento analítico proposto



CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

7.1 Considerações finais

A aplicação da espectrofotometria para determinação de tório em minérios continua sendo uma técnica bastante interessante nos dias atuais.

Apesar da existência de técnicas mais sofisticadas como a espectrofotometria de absorção atômica EAS e da espectroscopia por emissão em plasma indutivamente acoplado ICP-OES, as etapas de abertura da amostra, solubilização e separação de íons interferentes não são dispensadas, em função da não especificidade dessas técnicas para a determinação quantitativa de tório em minérios de natureza diversa, fato este que nos leva ao uso de métodos indiretos pouco seguros, mais demorados e de custo mais elevado

Técnicas não destrutivas como a EDXRF e WDXRF possibilitam a determinação do tório, ainda em presença de elementos considerados interferentes nas análises por via úmida, porém dependem de matrizes semelhantes às amostras para que se possa atenuar o efeito matriz.

A espectrofotometria na faixa visível, quando aliada ao uso de reagentes orgânicos específicos, permite obter alta exatidão e baixos limites de detecção para a análise de tório. Tais parâmetros são fundamentais quando o material para a análise é um minério de características bem peculiares, cuja composição possui uma enorme variedade de elementos químicos, alguns com concentração superior a 10%, e que podem interferir na determinação do tório,

cuja concentração, muitas vezes, está abaixo de 0,1%.

O procedimento proposto nesta dissertação modifica um método clássico de determinação do tório por espectrofotometria com thorin, cuja aplicação limitava-se a minérios de monazita por um procedimento mais prático, rápido, eficaz e com uma aplicação bem mais ampla. A faixa de determinação do tório pela espectrofotometria com thorin no método proposto está entre 0,4 e 12,0 mg L⁻¹ como demonstrado no capítulo 5 .

Tendo obedecido a um modelo normal de protocolo de comparação de métodos, quando se sugere alterações em métodos oficialmente adotados e tidos como eficientes na determinação de elementos químicos a que se propõem, acreditamos que o método modificado descrito nesta dissertação atingiu o objetivo inicial de substituir o procedimento original francês, com economia de tempo e mantendo a mesma eficiência, como provado estatisticamente pelos testes apresentados. Como acréscimo, as modificações introduzidas possibilitaram determinar quantitativamente a presença do tório em uma ampla gama de minérios como: columbita, tantalita, pirocloro, anatásio, zirconita, ilmenita e monazita fato que demonstra a versatilidade do novo procedimento.

7.2 Referências bibliográficas

AYERS; 1957, A.S., **U.S. Atomic Energy Comm.** , TID-5223.

A. RACHETTI AND W. WEGSCHEIDER; 1986, **Analytica Chimica Acta**, vol. 188 p.37-50.

BOCK, R.Z.; 1950, **Inorg. Chem.**, vol. 263, p. 263

BERTIN, E.P.; 1975, "*Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*". **Plenum Press**, Londres, p.1079

CETAMA; Methodes D'Analyse - Commissariat a L'Énergie Atomique; 1964, "*Dosage spectrophometrique du Thorium*", **Universitaires De France**, n° 2, p.71

CHERNIKOV, Y.A. ; 1940, **Zav. Lab.** , vol. 9 p. 276

CHUNG, K.S. and RILEY, J.P.; 1962, " *A Scheme for The Analysis of Monazite and Monazite Concentrates*", **Analytica Chimica Acta**, n°28, p. 1-29.

CLINCH, J.; 1956, **Analytica Chimica Acta**, vol. 14 p. 162

CNEN-2004

<http://www.cnen.gov.br/seguranca/autorizacao/minerais/exportacao.htm>

acessado em 22/10/2006

CNEN-NE-1.13de 1989 http://www.cnen.gov.br/seguranca/normas/ne_113.htm
acessado em 05/11/2006

DNPM; ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO; 2005, **Brazilian Mineral Yearbook 2005**, Parte III – Estatística por Substâncias, Statistics by Commodities, p. 323.

EWING, G. W.; 1972 – *“Métodos Instrumentais de Análise Química”*. Ed. **Edgard Blücher**, São Paulo ,p.296.

EURACHEM/CITAC GUIDE; 2003 – *“Traceability in Chemical Measurement
A guide to achieving comparable results in chemical measurement”*

FUJINO,O.; MATSUDA , T.; 2000, *“Determination of Uranium and Thorium in Apatite Minerals By Inductively Coupled Plasma atomic Emission Spectrometry With Solvent Extraction Separation into Diisobutyl Ketone”*, **Analytica Chimica Acta**, nº420 p. 65-71

GRIMALDI, F.S.; FLETCHER, M.H.; 1956, **Anal. Chem.**, vol. 28 p.812

GRIMBERG, A. A.; 1958, **Zhurn. Neorg. Khim.** , vol. 3 p. 204

HALEEM, M.;ALI, A. ;KHAN,N.; 2001, *“Spectrophotometric Determination of Thorium With Dissodium Salt of Arsenazo-III in Perchloric Acid”*, **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry** ,vol. 250, nº23, p. 353-357

IAEA, International Atomic Energy Agency; 2003, "Workplace Monitoring", Draft Safety Report, Viena

IAEA, International Atomic Energy Agency; 1970, "*Radioisotope X-ray Fluorescence Spectrometry*". Viena, **Internacional Atomic Energy Agency**, Technical Reports series no.115, p.102

INAC, Internacional Nuclear Atlantic Conference; 2005 – Santos - SP

INGELSTAM, E ; 1937, **Nova Acta Regine Soc. Scient.** vol. 10, p. 7

IMRE, L., Z.; 1927, **Inorg. Chem.**, vol. 154 p. 214

INB-2004 <http://www.inb.gov.br/reservasBrasil.asp> acessado em 14/06/2005

JENKINS, R. ET ALII ; 1981, "*Quantitative X-ray Spectro-metry*". **Ed. Marcel Dekker**, Nova Iorque, p.588.

KATSANOS, A.A.; 1980 – "*X-Ray Methods. In: IAEA*", **ed. - Elemental Analysis of Biological Materials**. Viena, **IAEA**, Technical Reports series no. 197, p. 231.

KNOLL.G.F.,1989, **Radiation Detection and measurement**, 2^a ed, NY,John Wiley and Sons.

KUZNETZOV, V.I.; 1941, **Compt. Rend. Acad. Sci.**, Russian Federation, vol. 31, p. 898

KUZNETZOV, V.I.; 1944, **J. Gen. Chemistry**, vol. 14 p. 914

KOOPMANN, C., and A. PRANGE; 1991, "*Multielement determination in sediments from the German Wadden Sea investigations on sample preparation techniques*". **Ed. Spectrochim. Acta**, 46B: p.1395

LEVINE, H. ; GRIMALDI, F.S. ; 1954, **Atomic Energy Commission** AECD-3186.

LURIE,J.; 1978, "*Handbook of Analytical Chemistry*" **Mir Publishers** – Moscou, p. 279.

MARIO PORTO – 2004 , <http://www.iis.com.br/~mporto/nuclear.htm>, acessado em 02/4/2006.

MANTOVANO, J.L.; CARVALHO, M.S.; 2000, "*A Sensitive pre-concentration Method to Determine Thorium at ppb levels by Wavelength Dispersive X Ray Fluorescence*", **Euroanalysis XI- European Conference on Analytical Chemistry**, Lisboa.

MEYER, R.J. , SPETER, M. ; 1910, **Chem. Ztg.** , vol. 34

NÉZ ADVENTURE REUTERS; 2003, *Energia Nuclear, Geografia do Brasil – Dinâmica e Contrastes, Sociedade e Espaço – Geografia Geral*, nº 23
Biblioteca Educação é Cultura, - São Paulo.

PEPPARD, D.F. ; 1953, **J. Am. Chem.** , Soc. , vol. 75, p.4516.

QUINELATO, L. and FUKUMA, H. T.; 2001, “*Separation and spectrophotometric determination of thorium contained in uranium concentrate*”, **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry** vol. 248. No. 3, p. 549-553.

RYABCHIKOV, D.I. ; 1963, **The Analytical Chemistry of Thorium**, Pergamon Press, vol. 10 .

RUFF, O. ; LANSCHKE, G. ; 1916, **Inorg. Chem.** , vol. 97, p. 108.

SENADO FEDERAL; 1962 Brasília, **Lei nº4.118** .

SIEGBAHN; 1965 – “*Alpha, Beta and Gamma-Ray Spectroscopy*”. North-Holland, Amsterdam, p.959 .

SIMABUCO, S. M., e V. F. NASCIMENTO FILHO; 1994 – “*Quantitative analysis by energy dispersive X-ray fluorescence by transmission method applied geological samples*”. **Ed.Scientia Agricola**, Piracicaba, 51(20) p.197-206.

SIMON, DAVID N.; ROSA, LUIZ PINGUELLI; OLIVEIRA, ROBERTO GOMES;
1981, **Energia Nuclear em Questão**, Instituto Edivaldo Lodi, Rio de Janeiro.

TERTIAN, R., e F. CLAISSE; 1982 – *“Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis”*. **Ed. Heyden, Londres**, p.385

SIMABUCO, S. M., e V. F. NASCIMENTO FILHO; 1994 – *“Study on vinasse dynamics in soil using energy dispersive X-ray fluorescence with radio-isotopic excitation”*. **Ed. Scientia Agrícola**, Piracicaba, **51** (2): p.207-215.

SIMABUCO, S. M., e V. F. NASCIMENTO FILHO; 1995 - *“Emprego da fluorescência de raios X por dispersão de energia com excitação radioisotópica na caracterização de lodo de galvanização”*. **Anais III ENAN, 1995**, Águas de Lindóia, SP, , p. 240-245.

VILLAS BÔAS, R.; 1993 - *“Hidrometalurgia”*, **ABM, CETEM**, nº34, p.66-71

ZUCCHI, O.; 1994 – *“Caracterização qualitativa e quantitativa de elementos, pela técnica de fluorescência de raios X, em suplementos minerais para animais”*. **Tese, IPEN/CNEN - USP**, 175p. (orientador: V.NASCIMENTO FILHO)

APÊNDICE

Certificado do Padrão Monazita OKA-2 Canmet

Certified Values and 95% Confidence Intervals

Constituent	wt %
Thorium	2.893 ± 0.058
Uranium	218.6 ± 8.2 g/g

Approximate Chemical Composition

Component	%
RE ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃	33.51
CaO	25.32
SiO ₂	14.72
P ₂ O ₅	8.93
Fe ₂ O ₃	5.83
ThO ₂	3.292
F	1.28
MgO	1.24
Al ₂ O ₃	0.82
SrO	0.66
MnO	0.52
ZnO	0.55
NiO	0.16
TiO ₂	0.62
Na ₂ O	0.36
C	0.32
U ₃ O ₈	0.02582

1 Sum of values for rare earth oxides determined individually

2 Certifiable values from interlaboratory measurement program.

Provisional Values and 95% Confidence Intervals

Constituent	Mean	wt %± 95 % C.I
La ₂ O ₃	5.6	± 0.3
CeO ₂	14.3	± 0.9
Pr ₆ O ₁₁	1.8	± 0.2
Nd ₂ O ₃	6.7	± 0.6
Sm ₂ O ₃	1.0	± 0.1
Eu ₂ O ₃	0.26	± 0.03
Gd ₂ O ₃	0.58	± 0.10
Tb ₄ O ₇	0.06	± 0.01
Dy ₂ O ₃	0.17	± 0.05
Ho ₂ O ₃	0.020	± 0.009
Er ₂ O ₃	0.06	± 0.06
Tm ₂ O ₃	0.002	± 0.002
Yb ₂ O ₃	0.011	± 0.005
Lu ₂ O ₃	0.0013	± 0.0005
Y ₂ O ₃	0.32	± 0.07
Sc ₂ O ₃	0.004	± 0.001
K	0.34	± 0.02

CCRMP, CANMET Mining and Mineral Sciences, 555 Booth Street,

Ottawa Ontario, Canada K1A 0G1